



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

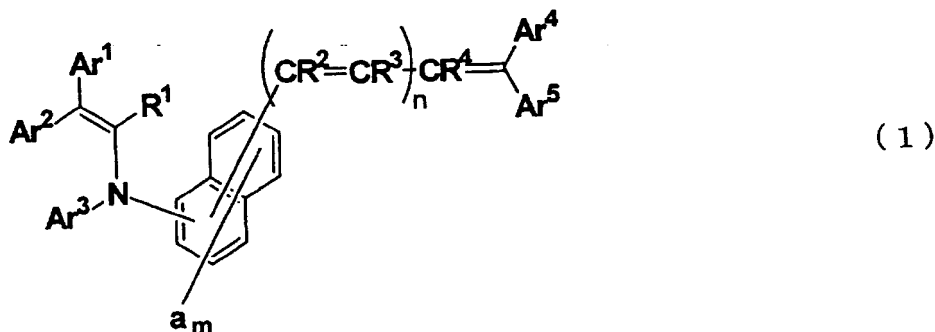
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

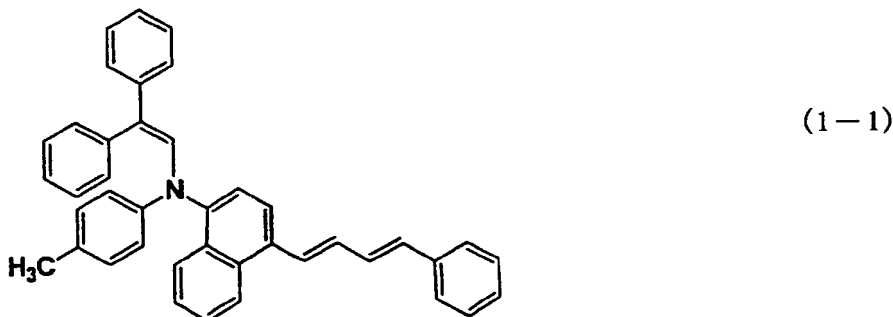
(57) 要約:

感度特性および光応答性などの電気的特性に優れるとともに、耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない電子写真感光体を提供する。電子写真感光体1において、電荷輸送層6に下記一般式(1)で示されるエナミン化合物、たとえば下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物を含有させるとともに、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、表面に押込み最大荷重30mNを5秒間負荷した場合のクリープ値(C_{IT})を、2.70%以上5.00%以下とし、かつ表面の塑性変形硬さ値(Hplast)を、220N/mm²以上275N/mm²以下とする。

【化23】



【化24】



明 細 書

電子写真感光体およびそれを備える画像形成装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真方式の画像形成に用いられる電子写真感光体およびそれを備える画像形成装置に関する。

背景技術

[0002] 複写機、プリンタまたはファクシミリ装置などとして用いられる電子写真方式の画像形成装置(以後、電子写真装置とも称する)では、以下のような電子写真プロセスを経て画像を形成する。まず、装置に備わる電子写真感光体(以後、単に感光体とも称する)の表面を、帯電器によって所定の電位に一樣に帯電させ、露光手段によって画像情報に応じた光で露光し、静電潜像を形成する。形成された静電潜像を現像手段から供給されるトナーを含む現像剤で現像し、可視像であるトナー画像を形成する。形成されたトナー画像を、転写手段によって感光体の表面から記録紙などの転写材上に転写し、定着手段によって定着させる。またトナー画像が転写された後の感光体の表面に対して、クリーニング手段によってクリーニングを施し、転写材上に転写されずに感光体表面に残留するトナーおよび転写時に感光体表面に付着したまま残留する記録紙の紙粉などの異物を除去する。その後、感光体の表面電荷を除電器などによって除電し、感光体表面の静電潜像を消失させる。

このような電子写真プロセスに用いられる電子写真感光体は、導電性支持体上に、光導電性材料を含有する感光層が積層されて成る。従来から、電子写真感光体としては、無機系光導電性材料を用いた電子写真感光体(以後、無機系感光体と称する)が用いられている。無機系感光体の代表的なものとしては、アモルファスセレン($a\text{-Se}$)またはアモルファスセレンひ素($a\text{-AsSe}$)などから成る層を感光層に用いたセレン系感光体、酸化亜鉛(化学式: ZnO)または硫化カドミウム(化学式: CdS)を色素などの増感剤とともに樹脂中に分散したものを感光層に用いた酸化亜鉛系または硫化カドミウム系感光体、およびアモルファスシリコン($a\text{-Si}$)から成る層を感光層に用いたアモルファスシリコン系感光体(以後、 $a\text{-Si}$ 感光体と称する)などがある。

しかしながら、無機系感光体には以下のような欠点がある。セレン系感光体および硫化カドミウム系感光体は、耐熱性および保存安定性に問題がある。またセレンおよびカドミウムは人体および環境に対する毒性を有するので、これらを用いた感光体は、使用後には回収され、適切に廃棄される必要がある。また酸化亜鉛系感光体は、感度が低く、かつ耐久性が低いという欠点があり、現在ではほとんど使用されていない。また、無公害性の無機系感光体として注目されるa-Si感光体は、高感度および高耐久性などの長所を有する反面、プラズマ化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; 略称: CVD) 法を用いて製造されるので、感光層を均一に成膜することが難しく、画像欠陥が発生しやすいなどの短所を有する。またa-Si感光体は、生産性が低く、製造原価が高いという短所も有する。

近年、電子写真感光体に用いられる光導電性材料の開発が進み、従来から用いられている無機系の光導電性材料に代えて、有機系の光導電性材料、すなわち有機光導電体 (Organic Photoconductor; 略称: OPC) が多用されるようになってきている。有機系光導電性材料を用いた電子写真感光体 (以後、有機系感光体と称する) は、感度、耐久性および環境に対する安定性などに若干の問題を有するけれども、毒性、製造原価および材料設計の自由度などの点において、無機系感光体に比べ、多くの利点を有する。また有機系感光体は、感光層を浸漬塗布法に代表される容易かつ安価な方法で形成することが可能であるという利点も有する。このような利点を有することから、有機系感光体は次第に電子写真感光体の主流を占めてきている。近年、感度および耐久性の著しい向上が求められていることに対応し、現在では、特別な場合を除き、電子写真感光体としては、有機系感光体が用いられるようになってきている。

特に、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の物質にそれぞれ分担させた機能分離型感光体の開発によって、有機系感光体の性能は著しく改善されている。機能分離型感光体は、有機系感光体の有する前述の利点に加え、電荷発生機能を担う電荷発生物質および電荷輸送機能を担う電荷輸送物質それぞれの材料選択範囲が広く、任意の特性を有する感光体を比較的容易に作製できるという利点も有している。

機能分離型感光体には積層型と単層型とがあり、積層型の機能分離型感光体では、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて成る積層型の感光層が設けられる。一般に、電荷発生層および電荷輸送層は、電荷発生物質および電荷輸送物質がそれぞれ結着剤であるバインダ樹脂中に分散された形で形成される。また単層型の機能分散型感光体では、電荷発生物質と電荷輸送物質とがバインダ樹脂中に共に分散されて成る単層型の感光層が設けられる。

機能分離型感光体に使用される電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、スクアリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクアリン酸染料およびピリリウム塩系色素などの多種の物質が検討され、耐光性が強く、電荷発生能力の高い種々の材料が提案されている。

一方、電荷輸送物質としては、たとえばピラゾリン化合物(たとえば、特公昭52-4188号公報参照)、ヒドラゾン化合物(たとえば、特開昭54-150128号公報、特公昭55-42380号公報および特開昭55-52063号公報参照)、トリフェニルアミン化合物(たとえば、特公昭58-32372号公報および特開平2-190862号公報参照)およびスチルベン化合物(たとえば、特開昭54-151955号公報および特開昭58-198043号公報参照)などの種々の化合物が知られている。最近では、縮合多環式炭化水素を中心母核に持つ、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体およびターフェニル誘導体(たとえば、特開平7-48324号公報参照)なども開発されている。

電荷輸送物質には、

- (1) 光および熱に対して安定であること、
- (2) 感光体表面を帯電させる際のコロナ放電によって発生するオゾン、窒素酸化物(化学式: NO_x) および硝酸などの活性物質に対して安定であること、
- (3) 高い電荷輸送能力を有すること、
- (4) 有機溶剤およびバインダ樹脂との相溶性が高いこと、
- (5) 製造が容易で安価であること

などが要求される。しかしながら、前述の電荷輸送物質は、これらの要求の一部を満足するけれども、すべてを高いレベルで満足するには至っていない。

また、近年では、デジタル複写機およびプリンタなどの電子写真装置の小型化および高速化が進み、感光体特性として小型化および高速化に対応した高感度化が要求されており、電荷輸送物質には、特に高い電荷輸送能力が求められている。また高速の電子写真プロセスでは、露光から現像までの時間が短いので、光応答性に優れた感光体が求められる。光応答性が悪い、すなわち露光後の表面電位の減衰速度が遅いと、残留電位が上昇し、感光体の表面電位が十分に減衰していない状態で繰返し使用されることになる。したがって、消去されるべき部分の表面電荷が露光によって十分に消去されず、早期に画像品質が低下するなどの弊害が生じる。光応答性は電荷輸送物質の電荷輸送能力に依存するので、このような点からも、より高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質が求められる。

このような要求を満たす電荷輸送物質として、前述の電荷輸送物質よりも高い電荷輸送能力を有するエナミン化合物が提案されている(たとえば、特開平2-51162号公報、特開平6-43674号公報および特開平10-69107号公報参照)。また別の従来技術では、感光体の正孔輸送能を向上させるために、感光層にポリシランと特定の構造を有するエナミン化合物とを含有させることが提案されている(たとえば、特開平7-134430号公報参照)。

また、電子写真装置では、感光体に対して、前述の帯電、露光、現像、転写、クリーニングおよび除電の動作が繰返し実行されるので、感光体には、感度が高いことおよび光応答性に優れることに加えて、電気的および機械的外力に対する耐久性に優れることが求められる。具体的には、感光体の表面層に対して、クリーニング部材などによる摺擦によって磨耗および傷が発生せず、また帯電時の放電で発生するオゾンおよびNO_xなどの活性物質の付着によって劣化しないことが求められる。

感光体表面の物性に限らず、広く材料の物性、特に機械的性質を評価する指標の一つに、硬さがある。硬さの定義は、圧子の押込みに対する材料からの応力とされている。この硬さを、材料の物性を知る物理的なパラメータに用いて、感光体表面を構成するような膜の機械的性質を定量化する試みがなされている。硬さを測定する試験方法としては、たとえば引っ掻き強度試験、鉛筆硬度試験およびビッカース硬さ試験などが広く知られている。

しかしながら、いずれの硬さ試験においても、有機物によって構成される膜のように、塑性、弾性(遅延成分を含む)およびクリープ性の複合した複雑な挙動を示す材料の機械的性質を測定するには問題がある。たとえば、ビッカース硬さは、膜についての圧痕の長さを測定して硬さを評価しているけれども、これは、膜の塑性のみを反映したものであり、有機物のような弾性変形をも大きい割合で含む変形形態をとるものの機械的性質を正確に評価することはできない。したがって、有機物によって構成されるような膜の機械的性質は、多様な性質に配慮して評価されなければならない。

有機感光層を有する電子写真感光体の表面層の物性を評価する従来技術の一つでは、DIN50359-1に規定されるユニバーサル硬さ試験によるユニバーサル硬さ値(Hu)と塑性変形率(弾性変形率)とを用いることが提案されている(たとえば、特開2000-10320号公報参照)。

特開2000-10320号公報に記載の技術では、ユニバーサル硬さ値(Hu)と塑性変形率とを、特定の範囲に限定することによって、感光体表面層の機械的劣化が起り難いことを開示する。しかしながら、特開2000-10320号公報に開示される弾性の限定範囲には、現状、一般的に用いられる高分子バインダを用いた電荷輸送層を有する感光体のほぼすべてが含まれるものであり、実質上好適範囲を限定したことにならないという問題がある。

また、特開2000-10320号公報に記載の技術では、バインダ樹脂の種類および配合量を調整することによって、表面層である電荷輸送層のHuおよび塑性変形率を制御しているけれども、バインダ樹脂の種類および配合量によっては、感光体の感度および光応答性が低下するという問題が生じる。

感光体の感度および光応答性は、前述のように電荷輸送物質の電荷輸送能力に依存するので、感度および光応答性の低下を抑えるためには、電荷輸送能力の高い電荷輸送物質を用いることが考えられる。しかしながら、前述の特開平2-51162号公報、特開平6-43674号公報または特開平10-69107号公報に記載のエナミン化合物の電荷輸送能力は充分でなく、これらのエナミン化合物を用いても、充分な感度および光応答性を得ることはできない。また特開平7-134430号公報に記載の感光体のように、感光層にポリシランと特定の構造を有するエナミン化合物とを含有

させることも考えられるけれども、ポリシランを用いた感光体は、光暴露に弱く、メンテナンス時などに光に曝されることによって感光体としての諸特性が低下するという別の問題がある。

すなわち、特開2000-10320号公報に記載の感光体に、特開平2-51162号公報、特開平6-43674号公報、特開平10-69107号公報または特開平7-134430号公報に記載の電荷輸送物質を用いても、感度および光応答性などの電気的特性と、電気的および機械的外力に対する耐久性とが両立された感光体を実現することはできない。

また、感光体の特性としては、環境の変動による特性の変化が小さく、環境安定性に優れることが求められるけれども、このような特性をも有する感光体は得られていない。

発明の開示

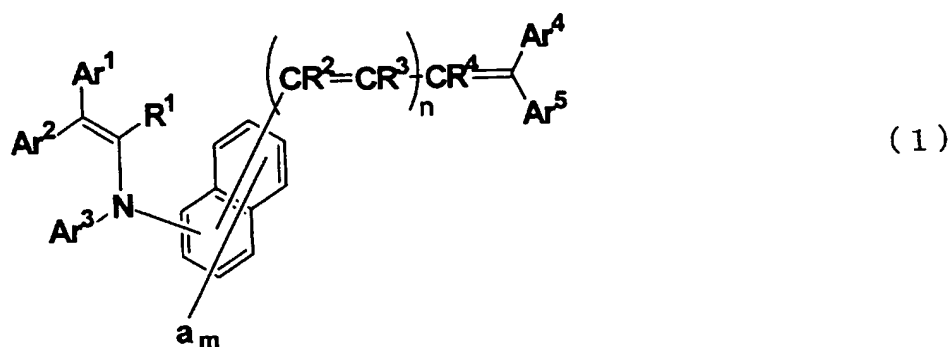
[0003] 本発明の目的は、感度が高く、十分な光応答性を有し、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによっても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない電子写真感光体およびそれを備える画像形成装置を提供することである。

本発明は、導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層とを有する電子写真感光体において、

前記電荷輸送物質は、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含み、
温度25℃、相対湿度50%の環境下で、

表面に押込み最大荷重30mNを5秒間負荷した場合のクリープ値(C_{IT})が、2.70%以上5.00%以下であり、かつ表面の塑性変形硬さ値(Hplast)が、220N/mm²以上275N/mm²以下であることを特徴とする電子写真感光体である。

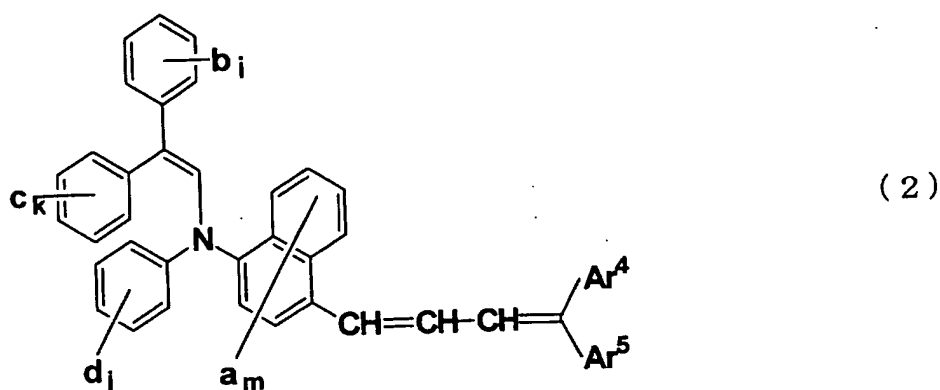
[化1]



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は1〜6の整数を示す。 m が2以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 n は0〜3の整数を示し、 n が2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 n が0のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

また本発明は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物であることを特徴とする。

[化2]



(式中、b, cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i, kおよびjは、それぞれ1〜5の整数を示す。iが2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar⁴, Ar⁵, aおよびmは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

また本発明は、前記クリープ値(C_{IT})が、3.00%以上5.00%以下であることを特徴とする。

また本発明は、前記電荷発生物質は、チタニルフタロシアニン化合物を含むことを特徴とする。

また本発明は、前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて構成されることを特徴とする。

また本発明は、前記電子写真感光体と、

電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、

帯電された電子写真感光体の表面を画像情報に応じた光で露光することによって

静電潜像を形成させる露光手段と、

静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像手段と

トナー画像を電子写真感光体の表面から転写材へ転写する転写手段と、

トナー画像が転写された後の電子写真感光体の表面をクリーニングするクリーニン

グ手段とを備えることを特徴とする画像形成装置である。

図面の簡単な説明

[0004] 本発明の目的、特色および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

[図1]本発明の第1の実施の形態である電子写真感光体1の構成を簡略化して示す部分断面図である。

[図2]図1に示す電子写真感光体1を備える本発明の実施の一形態である画像形成装置2の構成を簡略化して示す配置側面図である。

[図3]感光体の C_{IT} およびHplastを求める方法を説明する図である。

[図4]本発明の第2の実施の形態である感光体11の構成を簡略化して示す部分断面図である。

[図5]製造例1-3の生成物の 1H -NMRスペクトルを示す図である。

[図6]図5に示すスペクトルの6ppm-9ppmを拡大して示す図である。

[図7]製造例1-3の生成物の通常測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

[図8]図7に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。

[図9]製造例1-3の生成物のDEPT135測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

[図10]図9に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。

[図11]製造例2の生成物の 1H -NMRスペクトルを示す図である。

[図12]図11に示すスペクトルの6ppm-9ppmを拡大して示す図である。

[図13]製造例2の生成物の通常測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

[図14]図13に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。

[図15]製造例2の生成物のDEPT135測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

[図16]図15に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下図面を参考にして本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

図1は本発明の第1の実施の形態である電子写真感光体1の構成を簡略化して示

す部分断面図であり、図2は図1に示す電子写真感光体1を備える本発明の実施の一形態である画像形成装置2の構成を簡略化して示す配置側面図である。

電子写真感光体1(以後、感光体と略称する)は、導電性素材から成る導電性支持体3と、導電性支持体3上に積層される下引層4と、下引層4上に積層される層であって電荷発生物質を含有する電荷発生層5と、電荷発生層5の上にさらに積層される層であって電荷輸送物質を含有する電荷輸送層6とを含む。電荷発生層5と電荷輸送層6とは、感光層7を構成する。

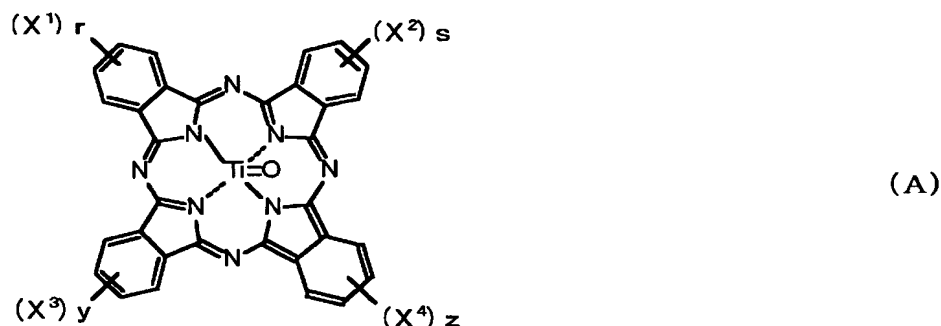
導電性支持体3は、円筒形状を有し、(a)アルミニウム、ステンレス鋼、銅、ニッケルなどの金属材料、(b)ポリエステルフィルム、フェノール樹脂パイプ、紙管などの絶縁性物質の表面にアルミニウム、銅、パラジウム、酸化錫、酸化インジウムなどの導電性層を設けたものが好適に用いられ、その体積抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を有するものが好ましい。導電性支持体3には、前述の体積抵抗を調整する目的で表面に酸化処理が施されてもよい。導電性支持体3は、感光体1の電極としての役割を果たすとともに他の各層4, 5, 6の支持部材としても機能する。なお導電性支持体3の形状は、円筒形に限定されることなく、板状、フィルム状およびベルト状のいずれであってもよい。

下引層4は、たとえば、ポリアミド、ポリウレタン、セルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アルミニウム陽極酸化被膜、ゼラチン、でんぷん、カゼイン、N-メトキシメチル化ナイロンなどによって形成される。また酸化チタン、酸化錫、酸化アルミニウムなどの粒子を下引層4中に分散させてもよい。下引層4の膜厚は、約 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ に形成される。この下引層4は、導電性支持体3と感光層7との接着層としての役割を果たすとともに、導電性支持体3から電荷が感光層7へ流込むのを抑制するバリア層としても機能する。このように下引層4は感光体1の帯電特性を維持するように作用するので、感光体1の寿命を延ばすことができる。

電荷発生層5は、公知の電荷発生物質を含んで構成することができる。電荷発生物質には、光を吸収してフリー電荷を発生するものであれば、無機顔料、有機顔料および有機染料のいずれをも用いることができる。無機顔料としては、セレンおよび

その合金、ヒ素-セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン、その他の無機光導電体が挙げられる。有機顔料としては、フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物、キナクリドン系化合物、多環キノン系化合物、ペリレン系化合物などが挙げられる。有機染料としては、チアピリリウム塩、スクアリリウム塩などが挙げられる。前述の電荷発生物質の中でも、有機顔料および有機染料などの有機光導電性化合物が好ましい。さらに有機光導電性化合物の中でもフタロシアニン系化合物が好適に用いられ、特に下記一般式(A)で示されるチタニルフタロシアニン化合物を用いることが最適であり、後述する一般式(1)、好ましくは一般式(2)で示されるエナミン化合物と組合せることによって、良好な感度特性、帯電特性および画像再現性が得られる。

[化3]



前記一般式(A)において、 X^1 , X^2 , X^3 および X^4 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、 r , s , y および z は、それぞれ0〜4の整数を示す。

前記一般式(A)で示されるチタニルフタロシアニン化合物は、たとえばモーザ(Moser)およびトーマス(Thomas)による「フタロシアニン化合物(Phthalocyanine Compounds)」に記載されている方法などの従来公知の製造方法によって製造することができる。たとえば、前記一般式(A)で示されるチタニルフタロシアニン化合物のうち、 X^1 , X^2 , X^3 および X^4 が共に水素原子であるチタニルフタロシアニンは、フタロニトリルと四塩化チタンとを、加熱融解するかまたは α -クロロナフタレンなどの適当な溶剤中で加熱反応させることによってジクロロチタニウムフタロシアニンを合成した後、塩基または水で加水分解することによって得られる。またイソインドリンとテトラブトキシチタンなどのチタニウムテトラアルコキシドとを、N-メチルピロリドンなどの適当な溶剤

中で加熱反応させることによっても、チタニルフタロシアニンを製造することができる。

前述の列挙した顔料および染料の他に、電荷発生層5には、化学増感剤または光学増感剤を添加してもよい。化学増感剤としては、電子受容性物質、たとえば、テトラシアノエチレン、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンなどのシアノ化合物、アントラキノン、p-ベンゾキノンなどのキノン類、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノンなどのニトロ化合物が挙げられる。光学増感剤としては、キサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン系色素などの色素が挙げられる。

電荷発生層5の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などの気相堆積法または塗布方法などを適用することができる。塗布方法を用いる場合、前述の電荷発生物質をボールミル、サンドグラインダ、ペイントシェイカ、超音波分散機などによって粉碎して適当な溶剤中に分散させ、必要に応じて結着剤であるバインダ樹脂を加えた塗布液を、公知の塗布法によって下引層4上に塗布し、乾燥または硬化させて電荷発生層5を成膜する。

バインダ樹脂としては、具体的に、ポリアリレート、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン、ポリアクリレートなどが挙げられる。溶媒としては、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロルベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられる。

なお溶媒は、前述のものに限定されることなく、アルコール系、ケトン系、アミド系、エステル系、エーテル系、炭化水素系、塩素化炭化水素系、芳香族系のうちから選択されるいずれかの溶媒系を、単独または混合して用いてもよい。ただし、電荷発生物質の粉碎およびミリング時の結晶転移に基づく感度低下、およびポットライフによる特性低下を考慮した場合、無機顔料および有機顔料において結晶転移を起こしにくいシクロヘキサノン、1, 2-ジメトキシエタン、メチルエチルケトン、テトラヒドロキノンのいずれかを用いることが好ましい。

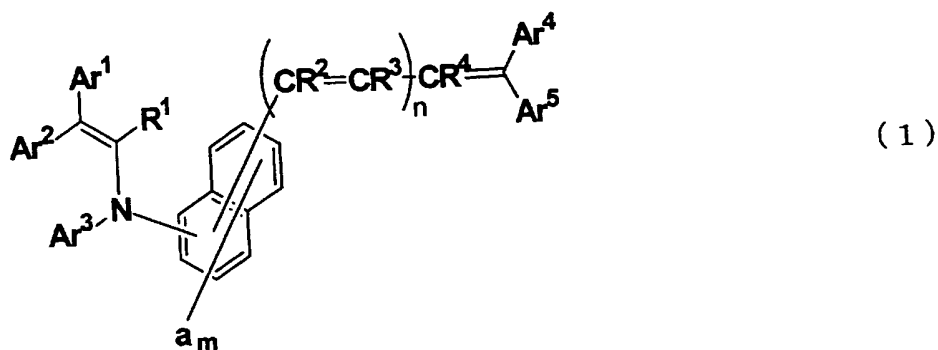
塗布液の塗布法には、下引層4の形成される導電性支持体3が円筒状の場合、ス

プレイ法、垂直型リング法、浸漬塗布法などを用いることができる。なお下引層4の形成されている導電性支持体3の形状がシート状の場合、塗布法にはペーカアプリータ、バーコータ、キャストイング、スピコートなどを用いることができる。

電荷発生層5の膜厚は、約0.05〜5 μm であることが好ましく、より好ましくは約0.1〜1 μm である。

電荷輸送層6は、電荷発生層5に含まれる電荷発生物質で発生した電荷を受け入れ、これを輸送する能力を有する電荷輸送物質と、バインダ樹脂とを含んで構成することができる。電荷輸送物質には、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物が用いられる。

[化4]



前記一般式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は1〜6の整数を示す。 m が2以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよい

いアルキル基を示す。 R^2 , R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 n は0〜3の整数を示し、 n が2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 n が0のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。

前記一般式(1)において、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , a , R^2 , R^3 または R^4 の示すアリール基の具体例としては、たとえばフェニル、ナフチル、ピレニルおよびアントリルなどを挙げることができる。これらのアリール基が有することのできる置換基としては、たとえばメチル、エチル、プロピルおよびトリフルオロメチルなどのアルキル基、2-プロペニルおよびスチリルなどのアルケニル基、メトキシ、エトキシおよびプロポキシなどのアルコキシ基、メチルアミノおよびジメチルアミノなどのアミノ基、フルオロ、クロロおよびブロモなどのハロゲン基、フェニルおよびナフチルなどのアリール基、フェノキシなどのアリールオキシ基、ならびにチオフェノキシなどのアリールチオ基などを挙げることができる。このような置換基を有するアリール基の具体例としては、たとえばトリル、メトキシフェニル、ビフェニル、テルフェニル、フェノキシフェニル、*p*-(フェニルチオ)フェニルおよび*p*-スチリルフェニルなどを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 または R^4 の示す複素環基の具体例としては、たとえばフリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、ベンゾチアゾリルおよびベンゾオキサゾリルなどを挙げることができる。これらの複素環基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有する複素環基の具体例としては、たとえば*N*-メチルインドリルおよび*N*-エチルカルバゾリルなどを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 または R^4 の示すアラルキル基の具体例としては、たとえばベンジルおよび1-ナフチルメチルなどを挙げることができる。これらのアラルキル基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアラルキル基の具体例としては、たとえば*p*-メトキシベンジルなどを挙げ

ることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , a, R^1 , R^2 , R^3 または R^4 の示すアルキル基としては、炭素数1〜6のものが好ましく、具体例としては、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルおよびt-ブチルなどの鎖状アルキル基、ならびにシクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのシクロアルキル基などを挙げることができる。これらのアルキル基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアルキル基の具体例としては、たとえばトリフルオロメチルおよびフルオロメチルなどのハロゲン化アルキル基、1-メキシエチルなどのアルコキシアルキル基、ならびに2-チエニルメチルなどの複素環基で置換されたアルキル基などを挙げることができる。

前記一般式(1)において、aの示すアルコキシ基としては、炭素数1〜4のものが好ましく、具体例としては、メキシ、エトキシ、n-プロポキシおよびイソプロポキシなどを挙げることができる。これらのアルコキシ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

前記一般式(1)において、aの示すジアルキルアミノ基としては、炭素数1〜4のアルキル基で置換されたものが好ましく、具体例としては、たとえばジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなどを挙げることができる。これらのジアルキルアミノ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

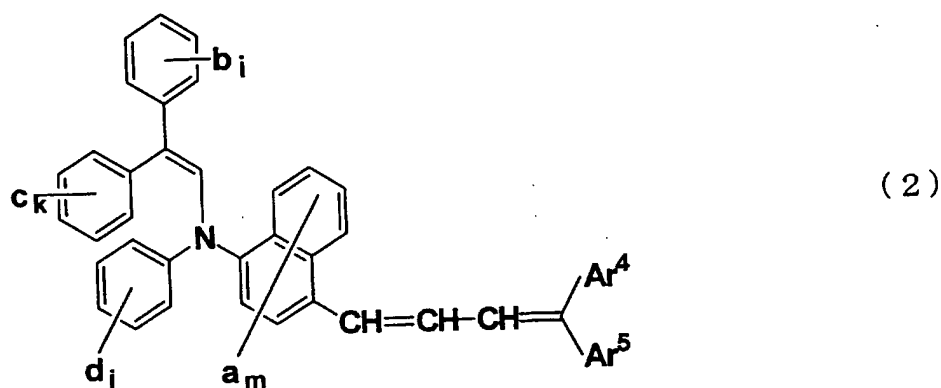
前記一般式(1)において、aまたは R^1 の示すハロゲン原子の具体例としては、たとえばフッ素原子および塩素原子などを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^4 と Ar^5 とを結合する原子の具体例としては、たとえば酸素原子、硫黄原子および窒素原子などを挙げることができる。窒素原子は、たとえばイミノ基またはN-アルキルイミノ基などの2価基として Ar^4 と Ar^5 とを結合する。 Ar^4 と Ar^5 とを結合する原子団の具体例としては、たとえばメチレン、エチレンおよびメチルメチレンなどのアルキレン基、ビニレンおよびプロペニレンなどのアルケニレン基、

オキシメチレン(化学式: $-\text{O}-\text{CH}_2-$)などのヘテロ原子を含むアルキレン基、ならびにチオビニレン(化学式: $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-$)などのヘテロ原子を含むアルケニレン基などの2価基などを挙げることができる。

電荷輸送物質には、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物が好適に用いられる。

[化5]



前記一般式(2)において、b、cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i、kおよびjは、それぞれ1〜5の整数を示す。iが2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar⁴、Ar⁵、aおよびmは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。

前記一般式(2)において、b、cまたはdの示すアルキル基としては、炭素数1〜6のものが好ましく、具体例としては、たとえばメチル、エチル、n-プロピルおよびイソプロピルなどの鎖状アルキル基、ならびにシクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのシクロアルキル基などを挙げることができる。これらのアルキル基が有することのできる置換基としては、前述のAr¹などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアルキル基の具体例としては、たとえばトリフルオロメチルおよびフルオロメチルなどのハロゲン化アルキル基、1-メトキ

シエチルなどのアルコキシアルキル基、ならびに2-チエニルメチルなどの複素環基で置換されたアルキル基などを挙げることができる。

前記一般式(2)において、b, cまたはdの示すアルコキシ基としては、炭素数1〜4のものが好ましく、具体例としては、たとえばメキシ、エトキシ、n-プロポキシおよびイソプロポキシなどを挙げることができる。これらのアルコキシ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

前記一般式(2)において、b, cまたはdの示すジアルキルアミノ基としては、炭素数1〜4のアルキル基で置換されたものが好ましく、具体例としては、たとえばジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなどを挙げることができる。これらのジアルキルアミノ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

前記一般式(2)において、b, cまたはdの示すアリール基の具体例としては、たとえばフェニルおよびナフチルなどを挙げることができる。これらのアリール基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアリール基の具体例としては、たとえばトリルおよびメキシフェニルなどを挙げることができる。

前記一般式(2)において、b, cまたはdの示すハロゲン原子の具体例としては、たとえばフッ素原子および塩素原子などを挙げることができる。

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する。また前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、特に高い電荷輸送能力を有する。したがって、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質として電荷輸送層6に含有させることによって、感度が高く、光応答性および帯電性に優れる感光体1を実現することができる。このような感光体1の良好な電気的特性は、感光体1の周囲の環境が変化しても維持され、また感光体1が繰返し使用された後であっても低下せず維持される。

また、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質に用いることによ

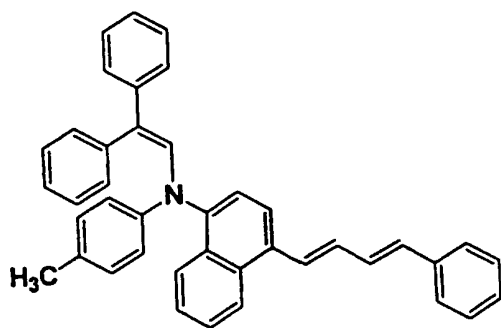
って、前述のように電気的特性に優れる感光体1を、電荷輸送層6にポリシランを含有させることなく実現することができるので、光に曝された場合であっても電気的特性の低下することのない感光体1が得られる。

また、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、特に高い電荷輸送能力を有するだけでなく、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、合成が比較的容易であり、かつ収率が高いので、安価に製造することができる。したがって、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質に用いることによって、特に高い光応答性を有する感光体1を低い製造原価で製造することができる。

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、特性、原価および生産性などの観点から特に優れた化合物としては、 Ar^1 および Ar^2 が共にフェニル基であり、 Ar^3 がフェニル基、トリル基、p-メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基またはチエニル基であり、 Ar^4 および Ar^5 のうちの少なくともいずれか一方がフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基またはチアゾリル基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が共に水素原子であり、nが1であるものを挙げることができる。


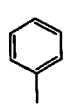
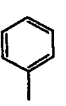
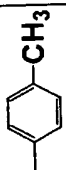
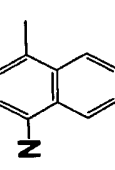

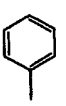
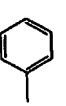
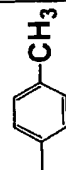
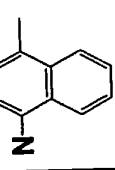
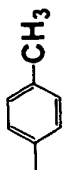
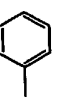
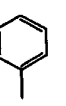
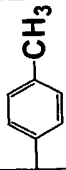
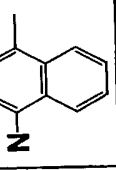
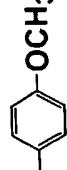
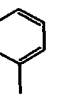
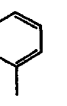
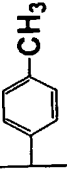
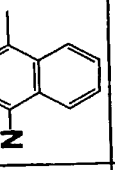

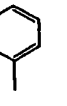
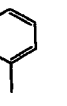
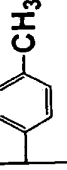
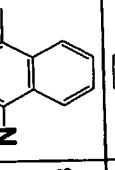
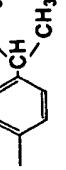
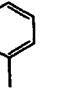
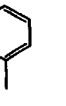
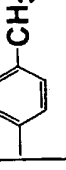
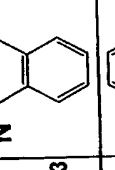
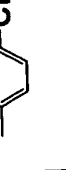
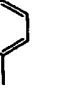
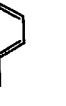
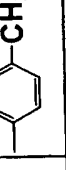
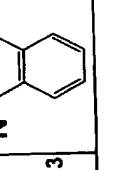
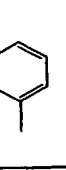
前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の具体例としては、たとえば以下の表1～表32に示す例示化合物No. 1～No. 220を挙げることができるけれども、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、これらに限定されるものではない。なお、表1～表32では、各例示化合物を前記一般式(1)の各基に対応する基で表している。たとえば、表1に示す例示化合物No. 1は、下記構造式(1-1)で示されるエナミン化合物である。ただし、表1～表32において、 Ar^4 および Ar^5 が原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成したものを例示する場合には、 Ar^4 の欄から Ar^5 の欄に渡って、 Ar^4 および Ar^5 が結合する炭素-炭素二重結合と、その炭素-炭素二重結合の炭素原子と共に Ar^4 および Ar^5 が形成する環構造とを合わせて示す。

[化6]




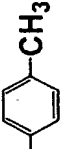
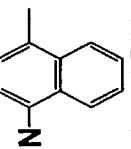



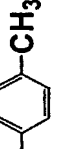
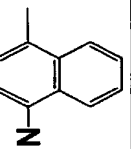



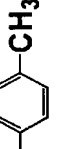
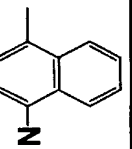
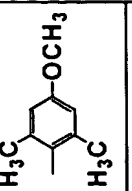


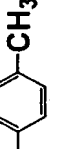
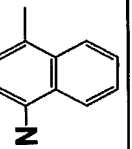
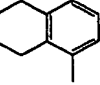


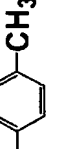
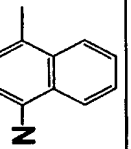
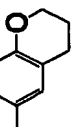


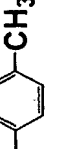
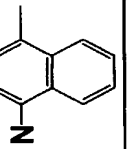
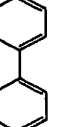


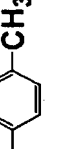
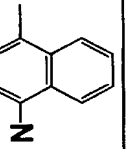
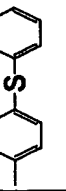


(1-1)

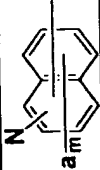


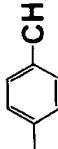
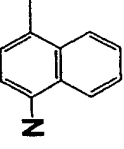



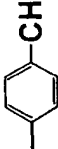
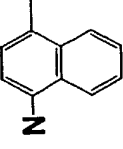



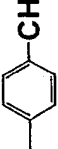
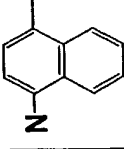
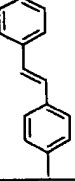


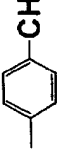
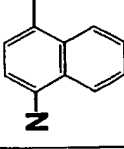
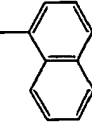


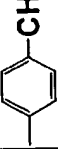
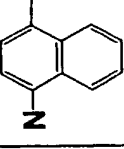
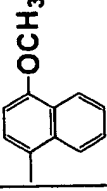


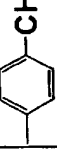
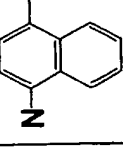
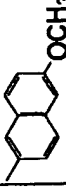


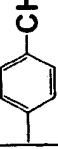
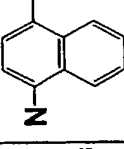
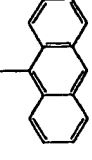
[表1]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
1			H			1	CH=CH	H	H	
2			H			1	CH=CH	H	H	
3			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
4			H			1	CH=CH	H	H	
5			H			1	CH=CH	H	H	
6			H			1	CH=CH	H	H	
7			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	




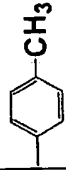
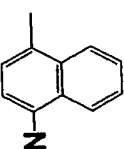
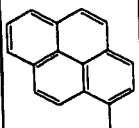


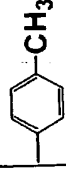
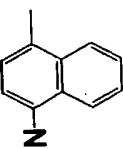



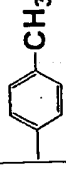
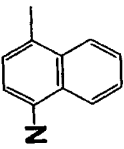



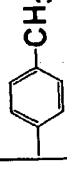
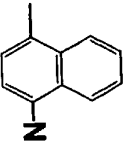
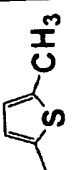


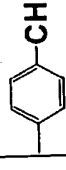
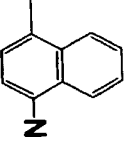
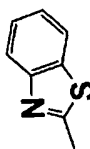


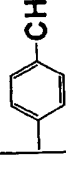
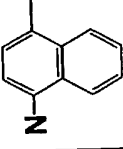
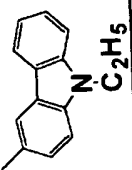


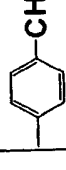
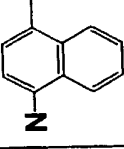


[表2]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
8			H			1	CH=CH	H	H	
9			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
10			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
11			H			1	CH=CH	H	H	
12			H			1	CH=CH	H	H	
13			H			1	CH=CH	H	H	
14			H			1	CH=CH	H	H	




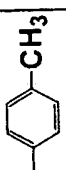
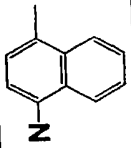
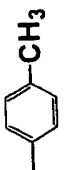
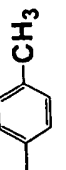
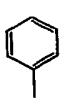

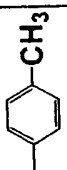
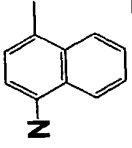
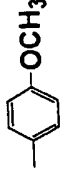
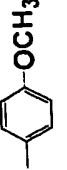
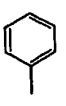

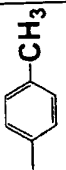
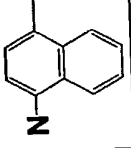
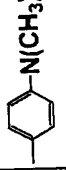
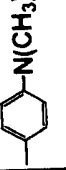
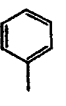

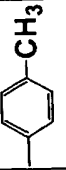
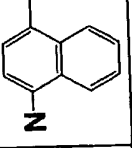


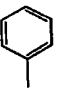

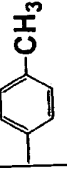
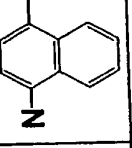


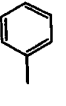

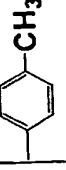
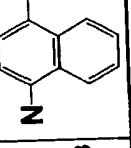
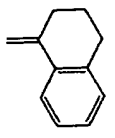


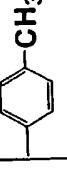
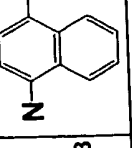
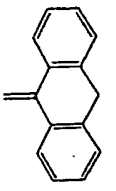
[表3]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
15			H			1	CH=CH	H	H	
16			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
17			H			1	CH=CH	H	H	
18			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
19			H			1	CH=CH	H	H	
20			H			1	CH=CH	H	H	
21			H			1	CH=CH	H	H	

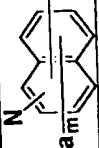
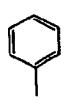

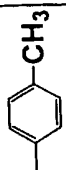
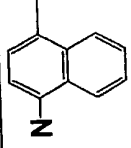
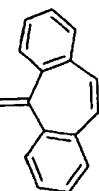
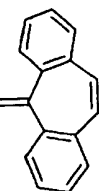
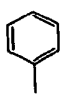

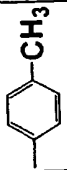
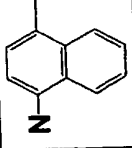
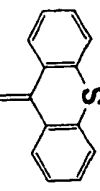
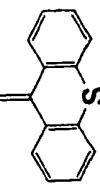
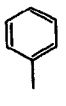

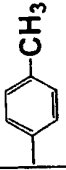
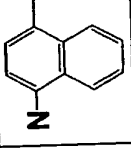
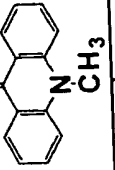
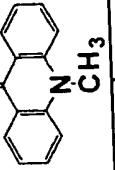


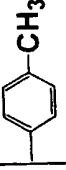
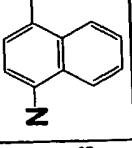

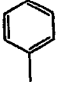

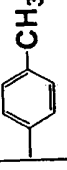
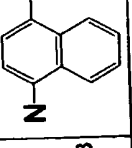


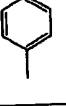

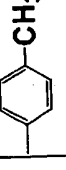
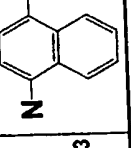

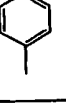

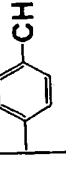
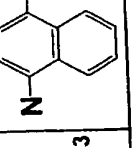
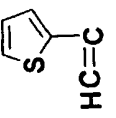

[表4]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
22			H			1	CH=CH	H	H	
23			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
24			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
25			H			1	CH=CH	H	H	
26			H			1	CH=CH	H	H	
27			H			1	CH=CH	H	H	
28			H			1	CH=CH	H		

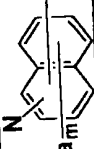


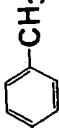
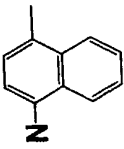
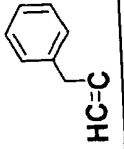



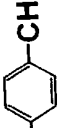
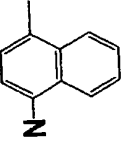




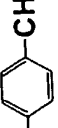
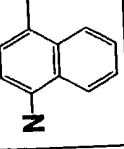





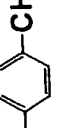
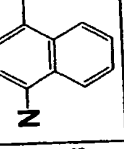



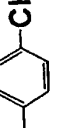
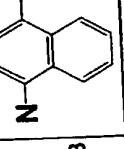
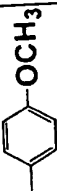


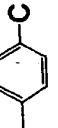
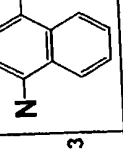
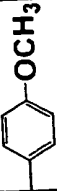


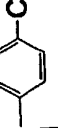
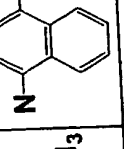

[表5]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
29			H			1	CH=CH	H		
30			H			1	CH=CH	H		
31			H			1	CH=CH	H		
32			H			1	CH=CH	H		
33			H			1	CH=CH	H		
34			H			1	CH=CH	H		
35			H			1	CH=CH	H		


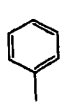

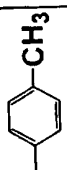
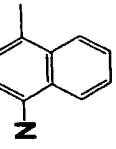
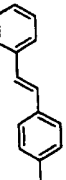
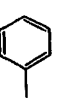

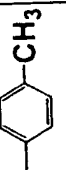
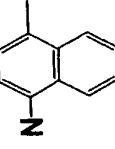
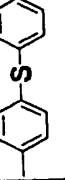
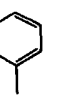

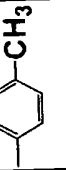
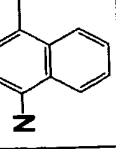

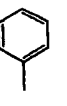

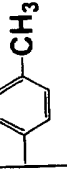
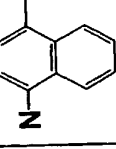

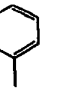

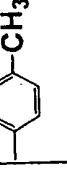
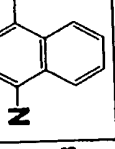

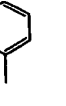

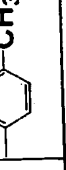
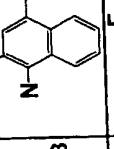

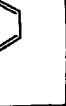


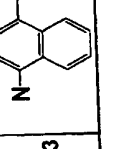

[表6]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
36			H			1	CH=CH	H		
37			H			1	CH=CH	H		
38			H			1	CH=CH	H		
39			H			1	CH=CH	-CH ₃	H	
40			H			1	CH=CH		H	
41			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{F} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \end{matrix}$	H	H	
42			H			1		H	H	




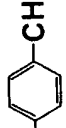
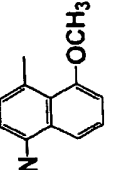



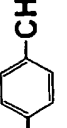
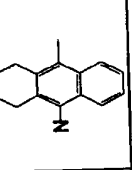



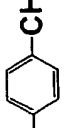
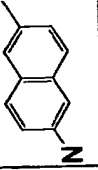



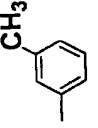
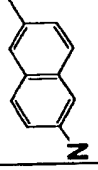



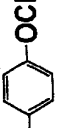
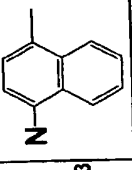



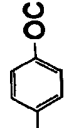
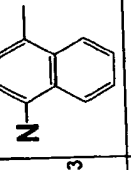
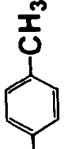


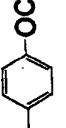
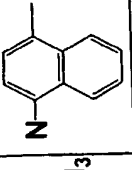
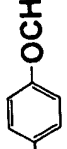
[表7]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
43			H			1	 HC=C	H	H	
44			H			1	 CH ₃ C=CH	H	H	
45			H			1	 CH ₃ HC=C		H	
46			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	
47			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	
48			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
49			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	




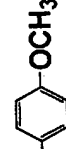
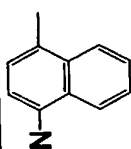



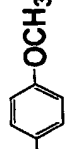
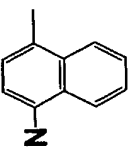
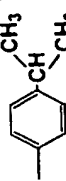


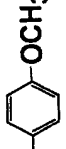
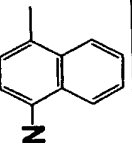
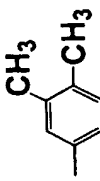


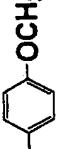
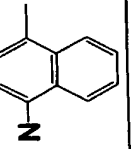
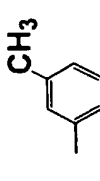


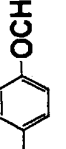
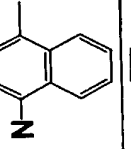
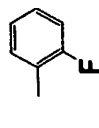


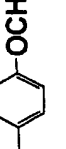
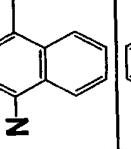



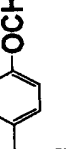
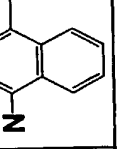
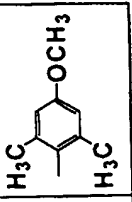
[表8]

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
50			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
51			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
52			H			2	CH_3 HC=C-CH=CH	H	H	
53			H			2	CH_3 HC=C-CH CH ₂ OCH ₃	H	H	
54			H			3	(HC=CH) ₃	H	H	
55			H			1	CH=CH	H	H	
56			H			1	CH=CH	H	H	




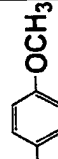
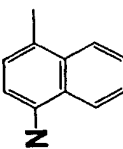
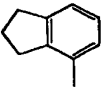


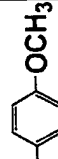
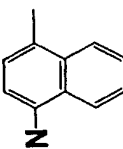
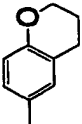


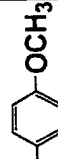
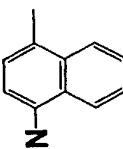
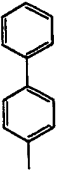


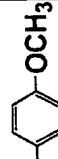
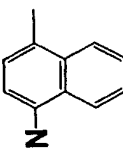
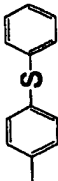


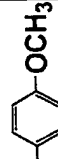
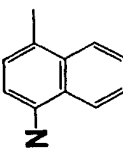



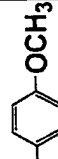
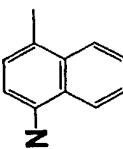
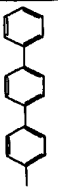


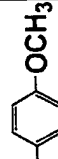
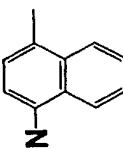
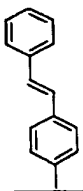
[表9]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
57			H			1	CH=CH	H	H	
58			H			1	CH=CH	H	H	
59			H			1	CH=CH	H	H	
60			H			1	CH=CH	H	H	
61			H			1	CH=CH	H	H	
62			H			1	CH=CH	H	H	
63			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	

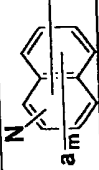


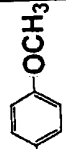
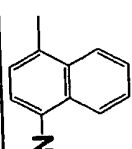
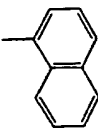


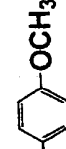
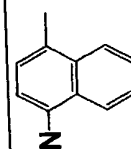
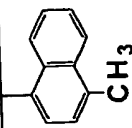


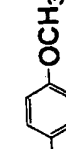
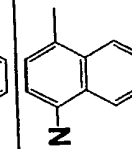
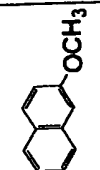


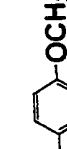
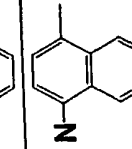
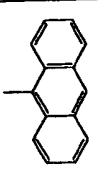



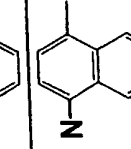
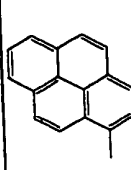



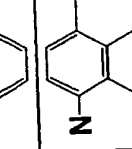
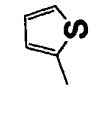



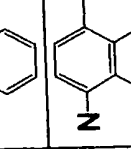
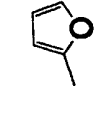
[表10]

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
64			H			1	CH=CH	H	H	
65			H			1	CH=CH	H	H	
66			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
67			H			1	CH=CH	H	H	
68			H			1	CH=CH	H	H	
69			H			1	CH=CH	H	H	
70			H			1	CH=CH	H	H	




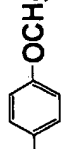
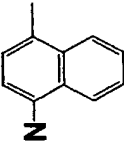
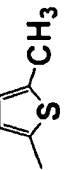


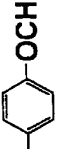
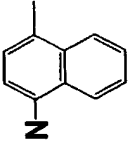
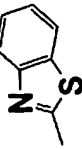


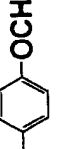
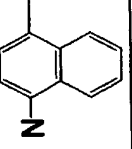
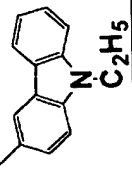


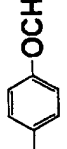
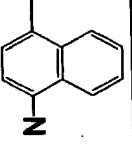




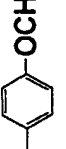
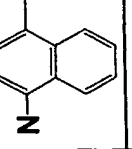
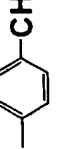
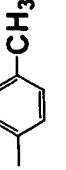


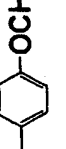
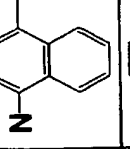
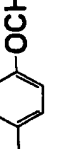
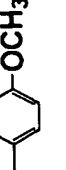


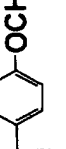
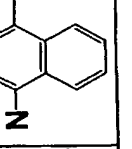
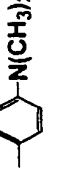

[表11]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
71			H			1	CH=CH	H	H	
72			H			1	CH=CH	H	H	
73			H			1	CH=CH	H	H	
74			H			1	CH=CH	H	H	
75			H			1	CH=CH	H	H	
76			H			1	CH=CH	H	H	
77			H			1	CH=CH	H	H	

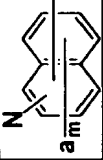


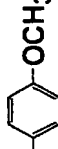
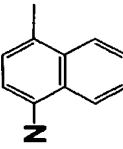




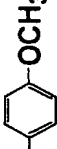
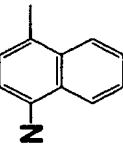




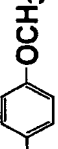
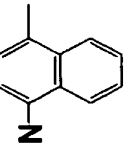
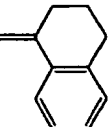


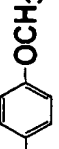
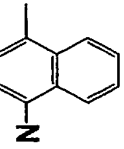
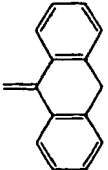


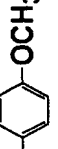
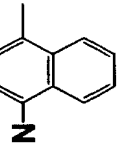
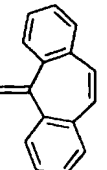


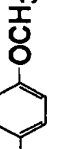
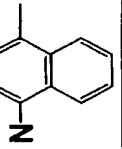
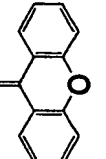


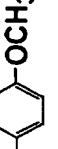
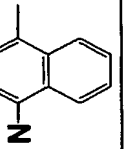
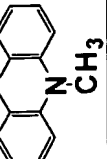
[表12]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
78			H			1	CH=CH	H	H	
79			H			1	CH=CH	H	H	
80			H			1	CH=CH	H	H	
81			H			1	CH=CH	H	H	
82			H			1	CH=CH	H	H	
83			H			1	CH=CH	H	H	
84			H			1	CH=CH	H	H	




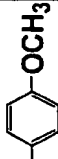
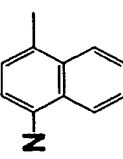



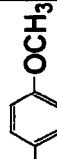
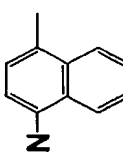




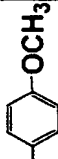
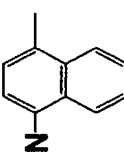



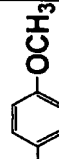
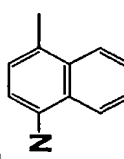
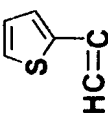



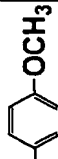
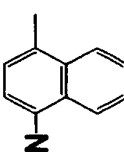
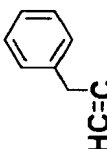



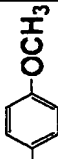
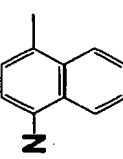



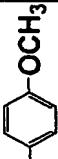
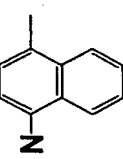


[表13]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
85			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
86			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
87			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
88			H			1	CH=CH	H		
89			H			1	CH=CH	H		
90			H			1	CH=CH	H		
91			H			1	CH=CH	H		

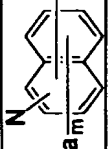


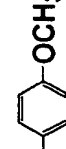
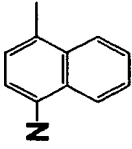



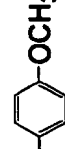
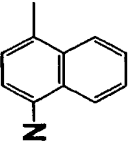
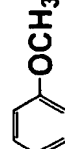


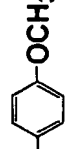
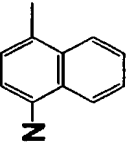
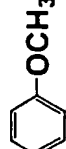


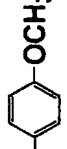
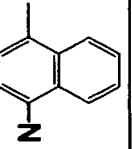
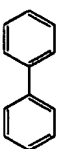


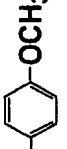
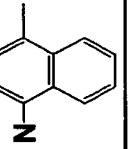
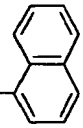


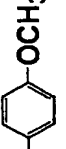
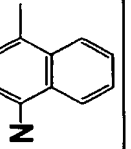



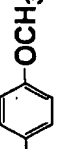
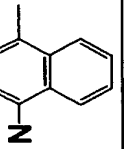

[表14]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
92			H			1	CH=CH	H		
93			H			1	CH=CH	H		
94			H			1	CH=CH	H		
95			H			1	CH=CH	H		
96			H			1	CH=CH	H		
97			H			1	CH=CH	H		
98			H			1	CH=CH	H		




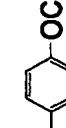
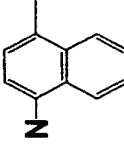



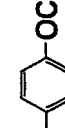
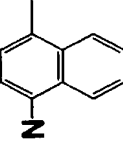



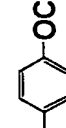
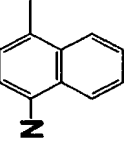



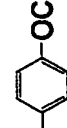
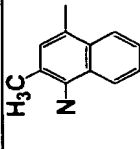



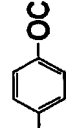
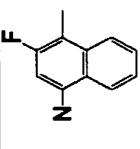



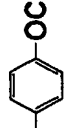
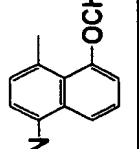



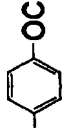
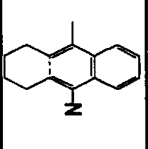

[表15]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
99			H			1	CH=CH	-CH ₃	H	
100			H			1	CH=CH		H	
101			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{F} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \end{matrix}$	H	H	
102			H			1		H	H	
103			H			1		H	H	
104			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \end{matrix}$	H	H	
105			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}=\text{C} \end{matrix}$		H	




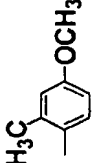
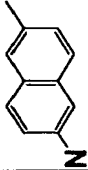



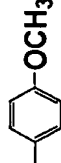
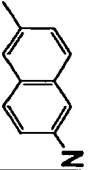



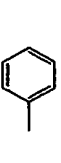
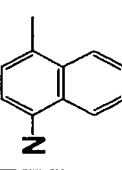



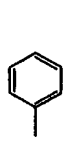
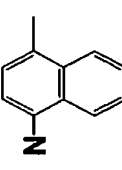
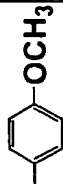



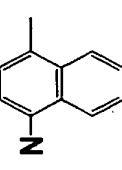





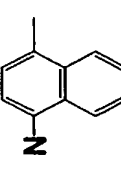



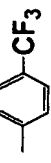
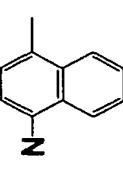
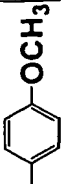
[表16]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
106			H			2	CH=CH·CH=CH	H	H	
107			H			2	CH=CH·CH=CH	H	H	
108			H			2	CH=CH·CH=CH	H	-CH ₃	
109			H			2	CH=CH·CH=CH	H	-CH ₃	
110			H			2	CH=CH·CH=CH	H	-CH ₃	
111			H			2	CH=CH·CH=CH	H	-CH ₃	
112			H			2	CH=CH·CH=CH	H	H	




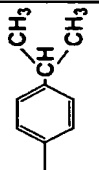
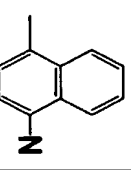




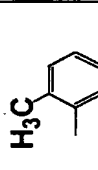
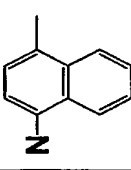



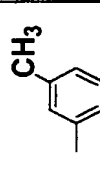
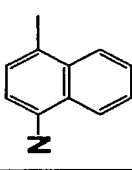
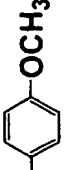


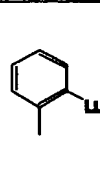
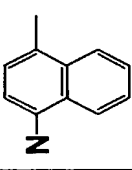




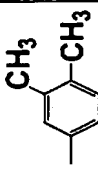
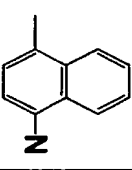



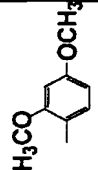
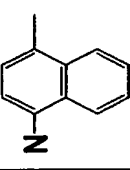
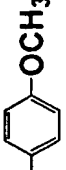


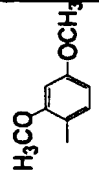
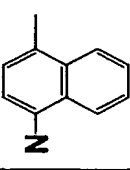


[表17]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
113			H			2	$\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$	H	H	
114			H			2	$\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$	H	H	
115			H			3	$(\text{HC}=\text{CH})_3$	H	H	
116			H			1	CH=CH	H	H	
117			H			1	CH=CH	H	H	
118			H			1	CH=CH	H	H	
119			H			1	CH=CH	H	H	

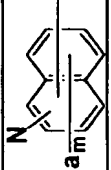


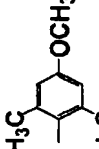
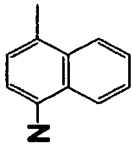



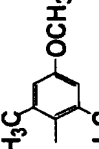
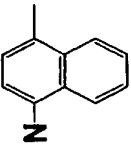
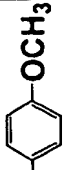


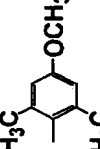
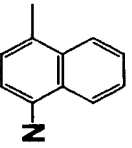




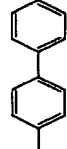
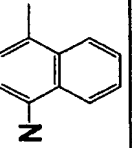



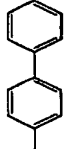
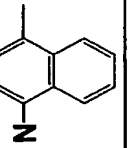
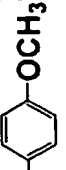


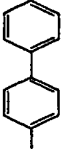
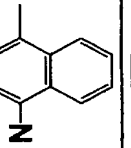




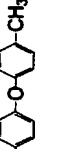
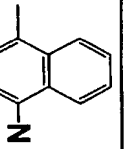

[表18]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
120			H			1	CH=CH	H	H	
121			H			1	CH=CH	H	H	
122			H			1	CH=CH	H	H	
123			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
124			H			1	CH=CH	H		
125			H			1	CH=CH	H	H	
126			H			1	CH=CH	H	H	

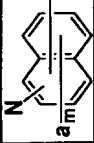



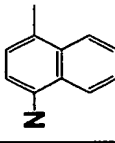
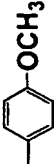


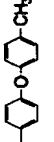
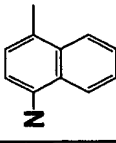




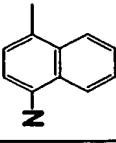



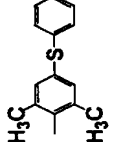
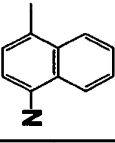
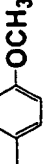


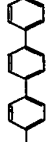
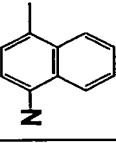



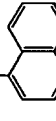
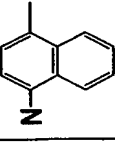



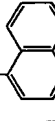
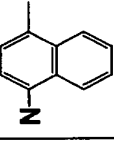
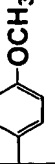
[表19]

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3		n	$(CR^2=CR^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
127			H			1	CH=CH	H		
128			H			1	CH=CH	H	H	
129			H			1	CH=CH	H	H	
130			H			1	CH=CH	H		
131			H			1	CH=CH	H	H	
132			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
133			H			1	CH=CH	H		




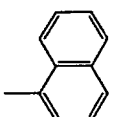
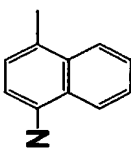
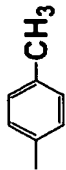


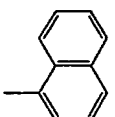
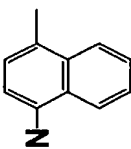
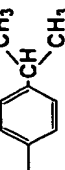


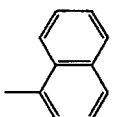
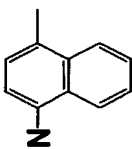
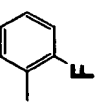


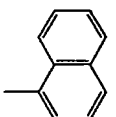
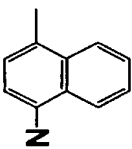
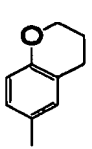


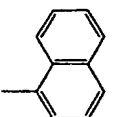
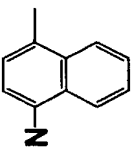
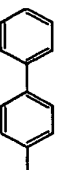


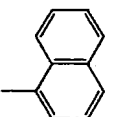
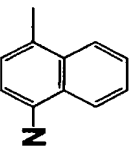
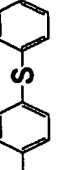


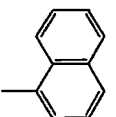
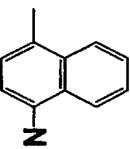
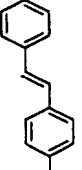
[表20]

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3		n	$(CR^2=CR^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
134			H			1	CH=CH	H	H	
135			H			1	CH=CH	H	H	
136			H			1	CH=CH	H		
137			H			1	CH=CH	H	H	
138			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
139			H			1	CH=CH	H		
140			H			1	CH=CH	H	H	

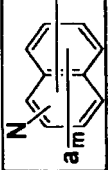


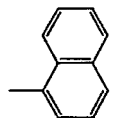
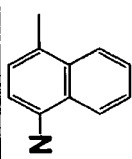
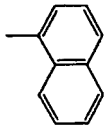


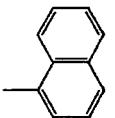
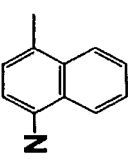
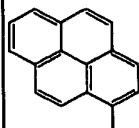


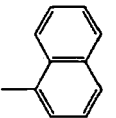
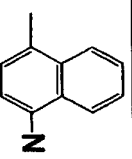



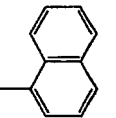
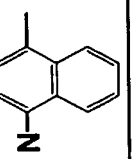



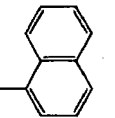
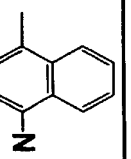




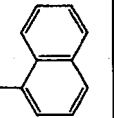
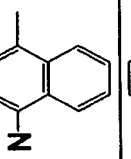
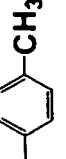
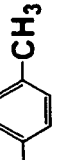


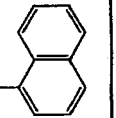
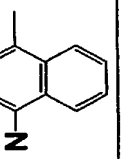


[表21]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
141			H			1	CH=CH	H	H	
142			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
143			H			1	CH=CH	H	H	
144			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
145			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
146			H			1	CH=CH	H	H	
147			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	




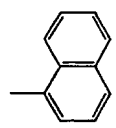
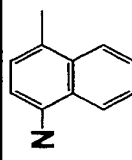
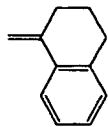
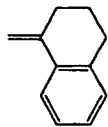


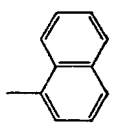
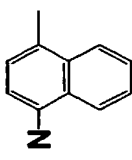
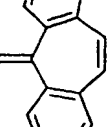
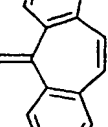


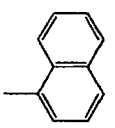
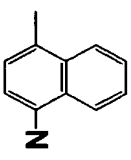
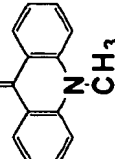
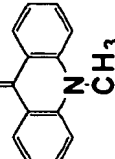


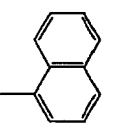
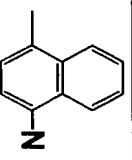



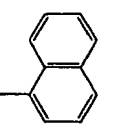
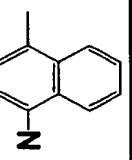
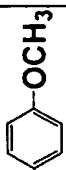


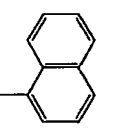
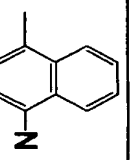



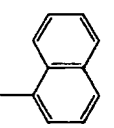
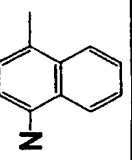

[表22]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
148			H			1	CH=CH	H	H	
149			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
150			H			1	CH=CH	H	H	
151			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
152			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
153			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
154			H			1	CH=CH	H	H	

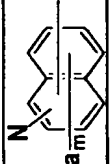


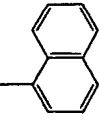
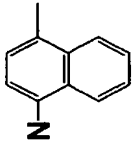



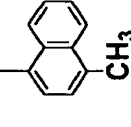
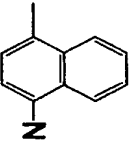



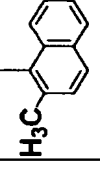
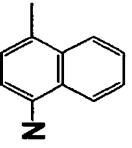



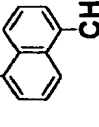
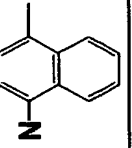



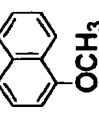
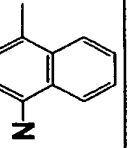



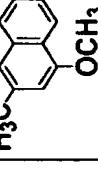
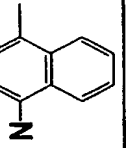



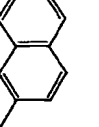
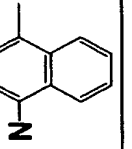

[表23]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
155			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
156			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
157			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
158			H			1	CH=CH	H	H	
159			H			1	CH=CH	H		
160			H			1	CH=CH	H		
161			H			1	CH=CH	H		




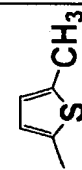
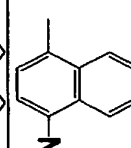



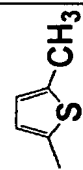
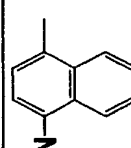
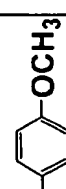


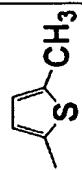
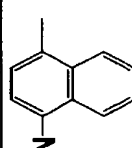




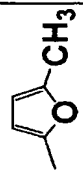
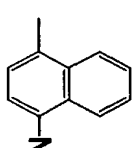



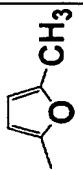
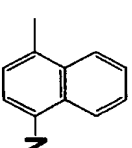
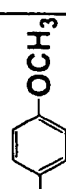


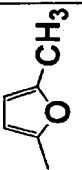
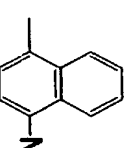




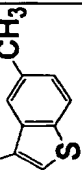
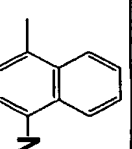

[表24]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
162			H			1	CH=CH	H		
163			H			1	CH=CH	H		
164			H			1	CH=CH	H		
165			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	
166			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
167			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
168			H			3	(HC=CH) ₃	H	H	




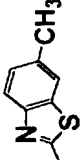
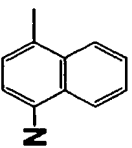
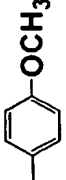


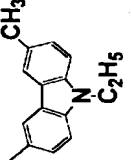
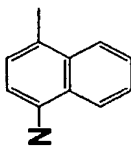




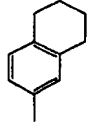
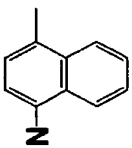



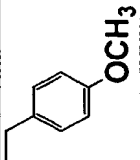
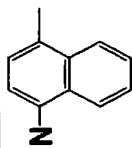
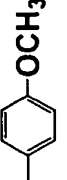



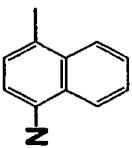




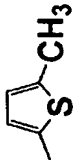
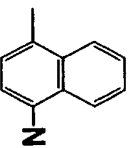



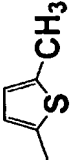
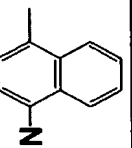
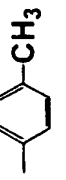
[表25]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
169			H			1	CH=CH	H	H	
170			H			1	CH=CH	H	H	
171			H			1	CH=CH	H	H	
172			H			1	CH=CH	H	H	
173			H			1	CH=CH	H	H	
174			H			1	CH=CH	H	H	
175			H			1	CH=CH	H	H	

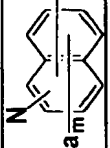


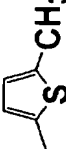
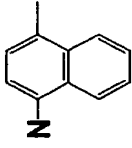
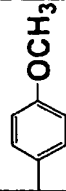


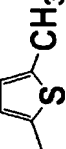
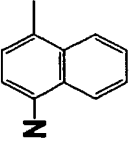
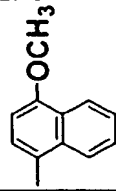


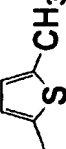
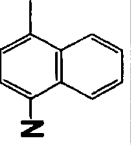
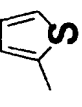


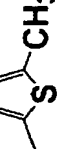
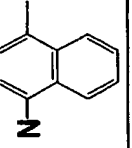
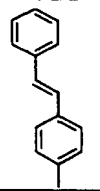


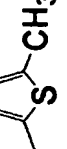
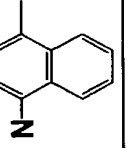




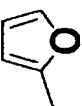
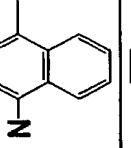



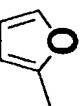
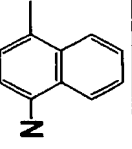
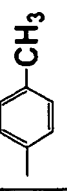
[表26]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
176			H			1	CH=CH	H	H	
177			H			1	CH=CH	H	H	
178			H			1	CH=CH	H		
179			H			1	CH=CH	H	H	
180			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
181			H			1	CH=CH	H		
182			H			1	CH=CH	H	H	

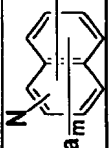



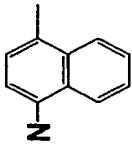
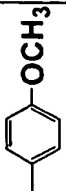



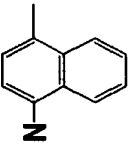




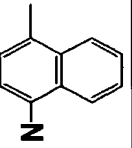
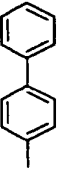



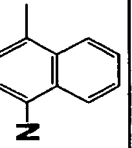
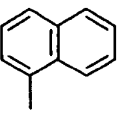



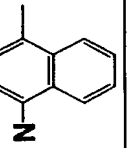




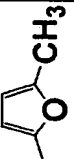
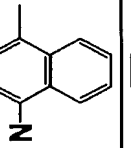
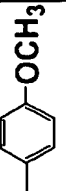


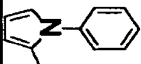
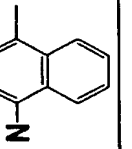

[表27]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	$-(CR^2=CR^3)_n-$	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
183			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
184			H			1	CH=CH	H		
185			H			1	CH=CH	H	H	
186			H			1	CH=CH	H	H	
187			H			1	CH=CH	H		
188			H			0	—	H	H	
189			H			0	—	H	H	




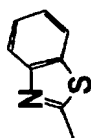
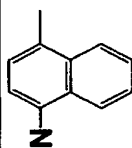
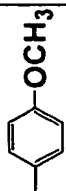


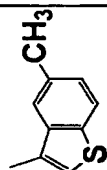
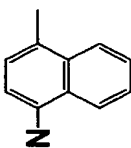




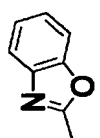
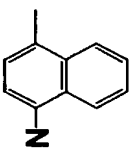



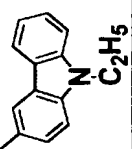
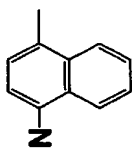
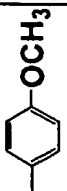


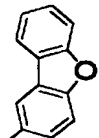
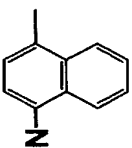




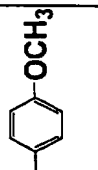
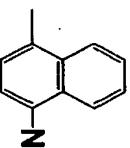



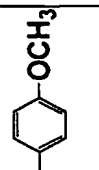
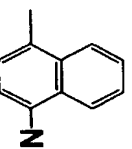

[表28]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
190			H			0	—	H	H	
191			H			0	—	H	H	
192			H			0	—	H	H	
193			H			0	—	H	H	
194			H			0	—	H		
195			H			0	—	H	H	
196			H			0	—	H	H	

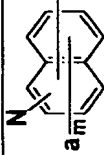


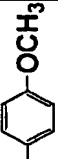
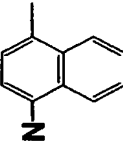



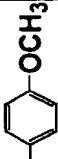
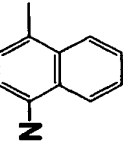

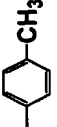
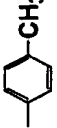
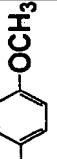
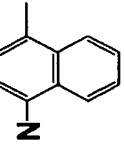

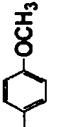
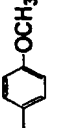
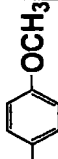
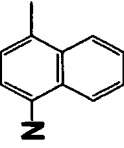

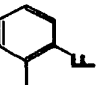
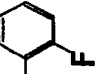
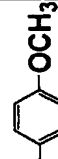
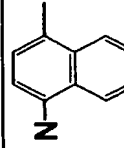

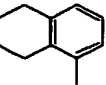
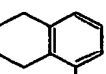
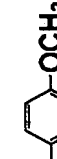
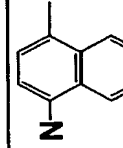



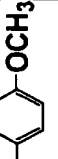
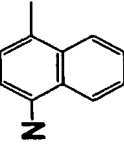

[表29]

例示 化合 物No	Ar^1	Ar^2	R^1	Ar^3		n	$-(CR^2=CR^3)_n$	R^4	Ar^4	Ar^5
197			H			0	—	H	H	
198			H			0	—	H	H	
199			H			0	—	H	H	
200			H			0	—	H	H	
201			H			0	—	H		
202			H			0	—	H	H	
203			H			0	—	H	H	

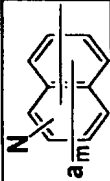
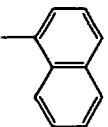
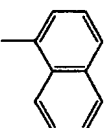
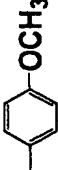
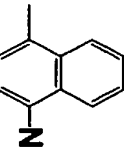

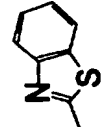
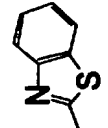
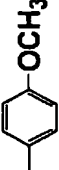
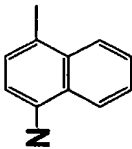


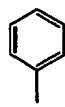
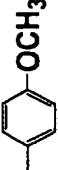
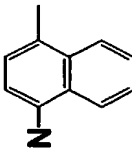

[表30]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
204			H			0	—	H	H	
205			H			0	—	H		
206			H			0	—	H	H	
207			H			0	—	H	H	
208			H			0	—	H		
209			CH ₃			1	CH=CH	H	H	
210			CH ₂ CF ₃			1	CH=CH	H	H	

[表31]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
211			CH(CH ₃) ₂			1	CH=CH	H	H	
212			F			1	CH=CH	H	H	
213			H			1	CH=CH	H	H	
214			H			1	CH=CH	H	H	
215			H			1	CH=CH	H	H	
216			H			1	CH=CH	H	H	
217			H			1	CH=CH	H	H	

[表32]

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
218			H			1	CH=CH	H	H	
219			H			1	CH=CH	H	H	
220			H			1	CH=CH	H	H	

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、たとえば以下のようにして製造するこ

とができる。

まず、下記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、下記一般式(4)で示される2級アミン化合物との脱水縮合反応を行うことによって、下記一般式(5)で示されるエナミン中間体を製造する。

[化7]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および R^1 は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

[化8]



(式中、 Ar^3 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

[化9]



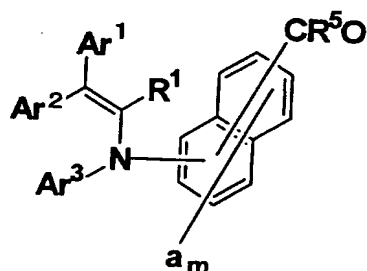
(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 R^1 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

この脱水縮合反応は、たとえば以下のように行う。前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、これと略等モル量の前記一般式(4)で示される2級アミン化合物とを、芳香族系溶媒、アルコール類またはエーテル類などの溶媒に溶解させ、溶液を調製する。用いる溶媒の具体例としては、たとえばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ブタノールおよびジエチレングリコールジメチルエーテルなどを

挙げることができる。調製した溶液中に、触媒、たとえばp-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはピリジニウム-p-トルエンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱下で反応させる。触媒の添加量は、前記一般式(3)で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物に対して、10分の1(1/10)～1000分の1(1/1000)モル当量であることが好ましく、より好ましくは25分の1(1/25)～500分の1(1/500)モル当量であり、50分の1(1/50)～200分の1(1/200)モル当量が最適である。反応中、水が副成し反応を妨げるので、生成した水を溶媒と共沸させ系外に取除く。これによって、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体を高収率で製造することができる。

次に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化またはフリーデルークラフト反応によるアシル化を行うことによって、下記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体を製造する。このとき、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子であるエナミン-アルデヒド中間体を製造することができ、フリーデルークラフト反応によるアシル化を行うと、下記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子以外の基であるエナミン-ケト中間体を製造することができる。

[化10]



(6)

(式中、 R^5 は、前記一般式(1)において、 n が0のとき R^4 を示し、 n が1, 2または3のとき R^2 を示す。 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , R^1 , R^2 , R^4 , a , m および n は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

ビルスマイヤー反応は、たとえば以下のように行う。N, N-ジメチルホルムアミド(N, N-Dimethylformamide; 略称: DMF)または1, 2-ジクロロエタンなどの溶媒中に、

オキシ塩化リンとN, N-ジメチルホルムアミド、オキシ塩化リンとN-メチル-N-フェニルホルムアミド、またはオキシ塩化リンとN, N-ジフェニルホルムアミドとを加え、ビルスマイヤー試薬を調製する。調製したビルスマイヤー試薬1.0当量～1.3当量に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量を加え、60～110℃の加熱下で、2～8時間攪拌する。その後、1～8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、R⁵が水素原子であるエナミン-アルデヒド中間体を高収率で製造することができる。

また、フリーデル-クラフト反応は、たとえば以下のように行う。1, 2-ジクロロエタンなどの溶媒中に、塩化アルミニウムと酸塩化物とによって調製した試薬1.0当量～1.3当量と、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量とを加え、-40～80℃で、2～8時間攪拌する。このとき、場合によっては加熱する。その後、1～8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、R⁵が水素原子以外の基であるエナミン-ケト中間体を高収率で製造することができる。

最後に、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体と下記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬とを塩基性条件下で反応させるWittig-Horner反応を行うことによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を製造することができる。このとき、下記一般式(7-1)で示されるWittig試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが0であるものを得ることができ、下記一般式(7-2)で示されるWittig試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、nが1, 2または3であるものを得ることができる。

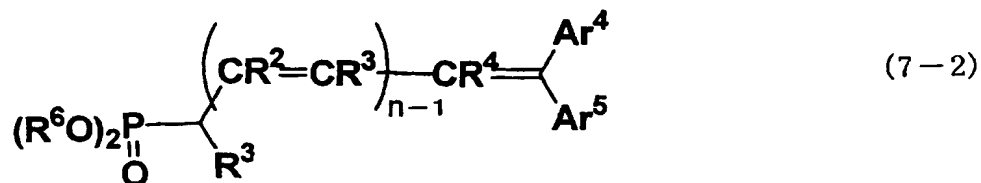
[化11]



(式中、R⁶は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール

基を示す。Ar⁴およびAr⁵は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

[化12]



(式中、R⁶は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。nは1〜3の整数を示す。Ar⁴、Ar⁵、R²、R³およびR⁴は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

このWittig-Horner反応は、たとえば以下のように行う。トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(Tetrahydrofuran; 略称: THF)、エチレングリコールジメチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドなどの溶媒中に、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体1.0当量と、前記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬1.0〜1.20当量と、カリウムt-ブトキシド、ナトリウムエトキシドまたはナトリウムメトキシドなどの金属アルコキシド塩基1.0〜1.5当量とを加え、室温または30〜60℃の加熱下で、2〜8時間攪拌する。これによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を高収率で製造することができる。

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、たとえば前述の表1〜表32に示す例示化合物からなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。

また前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、他の電荷輸送物質と混合されて使用されてもよい。前記一般式(1)で示されるエナミン化合物と混合されて使用される他の電荷輸送物質としては、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、多環芳香族化合物、インドール誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導

体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体およびベンジジン誘導体などを挙げることができる。また、これらの化合物から生じる基を主鎖または側鎖に有するポリマー、たとえばポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリ(1-ビニルピレン)およびポリ(9-ビニルアントラセン)なども挙げられる。

このように前記一般式(1)で示されるエナミン化合物と他の電荷輸送物質とを混合して用いる場合、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物以外の電荷輸送物質の割合が多すぎると、電荷輸送層6の電荷輸送能力が不足し、感光体1の感度および光応答性が十分に得られないことがある。したがって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が主成分として含有される混合物を電荷輸送物質に用いることが好ましい。

電荷輸送層6を構成するバインダ樹脂としては、電荷輸送物質と相溶性を有するものであればよく、たとえば、ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリケトン、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリアクリルアミド、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂およびポリスルホン樹脂、ならびにこれらを構成する繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合樹脂などが挙げられる。これらの樹脂を単独または2種以上混合して用いてもよい。前述のバインダ樹脂の中でもポリスチレン、ポリカーボネートおよび共重合ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルなどの樹脂は、体積抵抗率が $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であって電気絶縁性に優れており、また成膜性および電位特性などにも優れているので、好適に用いられる。

また、電荷輸送層6には、1種以上の電子受容性物質や色素を含有させることによって、感度の向上を図り、繰返し使用時の残留電位の上昇や疲労などを抑えるようにしてもよい。電子受容性物質としては、たとえば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、4-クロルナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタルマロンジニトリルなどのシアノ化合物、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アントラキノン、1-ニトロアントラキノンなどのアントラキノン類、2, 4, 7-トリニトロ

フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノンなどの多環または複素環ニトロ化合物が挙げられ、これらを化学増感剤として用いることができる。

色素としては、たとえば、キサンテン系色素、チアジン色素、トリフェニルメタン色素、キノリン系顔料、銅フタロシアニンなどの有機光導電性化合物が挙げられ、これらを光学増感剤として用いることができる。

電荷輸送層6は、前述の電荷発生層5の形成に用いられる塗布方法などによって形成することができる。電荷輸送層6を形成するための電荷輸送層用塗布液は、バインダ樹脂を適当な溶剤に溶解させてバインダ樹脂溶液とし、このバインダ樹脂溶液中に、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含む電荷輸送物質を溶解し、必要に応じて前述の電子受容性物質や色素などの添加剤を添加して調製される。

前述のバインダ樹脂を溶解させる溶剤には、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソランなどのエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などを用いることができる。これらの溶剤は、1種が単独で使用されてもよく、また2種以上が混合されて使用されてもよい。

電荷輸送層用塗布液の電荷発生層5上への塗布は、前述の下引層4上に電荷発生層5を形成するための塗布液を塗布する際と同様に行われる。

電荷輸送層6に占める電荷輸送物質の割合は、30〜80重量%の範囲が好ましい。電荷輸送層6の膜厚は、10〜50 μm が好ましく、より好ましくは15〜40 μm である。

以上のようにして形成される電荷発生層5と電荷輸送層6とが積層されて、感光層7が構成される。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、各層を構成する材料として電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、特に良好な感度特性、帯電特性および画像再現性を有する感光体1を得ることができる。

なお、本実施の形態では、感光層7は、電荷発生層5と電荷輸送層6とが、下引層4上にこの順序で積層されて構成されるけれども、これに限定されることなく、電荷輸送

層6および電荷発生層5の順に下引層4上に積層されて構成されてもよい。

感光層7の各層5, 6には、成形性、可撓性および機械的強度を向上させるために、さらに公知の可塑剤を含有させてもよい。可塑剤としては、二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル、塩素化パラフィン、エポキシ型可塑剤などが挙げられる。また、感光層7の各層5, 6には、必要に応じてポリシロキサンなどのゆず肌防止のためのレベリング剤、耐久性向上のためのフェノール系化合物、ハイドロキノン系化合物、トコフェロール系化合物、アミン系化合物などの酸化防止剤、紫外線吸収剤などを含有してもよい。

前述のように構成される感光体1の表面皮膜物性、すなわち膜状に形成される感光層7の表面皮膜物性は、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、表面に押込み最大荷重30mNを5秒間負荷した場合の C_{IT} が、2.70%以上、5.00%以下、好ましくは3.00%以上、5.00%以下であり、かつ表面のHplastが、220N/mm²以上、275N/mm²以下であるように設定される。

以下 C_{IT} について説明する。一般的に固体材料は、比較的低荷重のときであっても、負荷荷重の保持時間の経過に伴って、徐々に連続的な変形現象いわゆるクリープを発現し、特に有機高分子材料ではクリープが顕著に現れる。クリープは、大別すると遅延弾性変形成分と塑性変形成分とを含み、材料の柔軟性を表す指標として用いられている。図3は、感光体の C_{IT} およびHplastを求める方法を説明する図である。 C_{IT} は、圧子を介して感光体の表面に予め定める荷重を一定時間負荷した状態での圧子の押込み量の変化量、すなわち押込み荷重に対する感光体表面皮膜の緩和の程度を評価するパラメータである。

図3に示すヒステリシスライン8は、感光体1の表面に押込み荷重負荷を開始して予め定める押込み最大荷重Fmaxに達するまでの押込み過程(A→B)、押込み最大荷重Fmaxで一定時間t保持する負荷荷重保持過程(B→C)、除荷を開始して荷重零(0)に達して除荷を完了するまでの除荷過程(C→D)の変形(押込み深さ変化)履歴を示し、 C_{IT} は、負荷荷重保持過程(B→C)における押込み量の変化量で与えられる。

本実施の形態では、 C_{IT} は、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、圧子に四角錐

のダイヤモンド圧子(Vickers圧子)を用い、押込み最大荷重 $F_{\max}=30\text{mN}$ で、一定時間 $t=5$ 秒負荷保持する条件にて測定された。 C_{IT} は、具体的に式(I)によって与えられる。

$$C_{\text{IT}} = 100 \times (h_2 - h_1) / h_1 \quad \dots (I)$$

ここで、 h_1 :最大荷重 30mN に達した時点(B)における押込み深さ

h_2 :最大荷重 30mN で時間 t 保持した時点(C)における押込み深さ

このような C_{IT} は、たとえばフィッシャースコープH100(株式会社フィッシャー・インストルメンツ製)によって求められる。

感光体1の表面の C_{IT} を限定する理由について説明する。感光体1の表面は、クリーニング部材等が押圧されるときに与えられるエネルギーによって変形するけれども、 C_{IT} を2.70%以上にして柔軟性を付与することによって、変形による内部エネルギーが緩和(分散)され、磨耗の進行が抑制される。すなわち感光体の耐磨耗寿命が向上される。 C_{IT} が2.70%未満では、感光体表面の柔軟性が劣り、クリーニング部材等との擦過による耐磨耗性が低下し、寿命が短くなる。また C_{IT} が5.00%を超えると、感光体表面が柔軟になり過ぎ、たとえばクリーニング部材による擦過時の押込み変形量が大きく、十分なクリーニング効果の得られないことがある。したがって、 C_{IT} を、2.70%以上、5.00%以下とした。

次に、 H_{plast} について説明する。 H_{plast} は、塑性成分および弾性成分の両方を含むけれども、主として材料の塑性評価に重きを置いた指標である。本実施の形態における H_{plast} は、先の C_{IT} を求める際のヒステリシスライン8のうち、除荷過程(C→D)において得られる除荷曲線のC点に対する接線が、押込み深さ軸と交差する切片 hr と、押込み最大荷重 F_{\max} とから求められる。具体的に H_{plast} は、式(II)によって得られる。

$$H_{\text{plast}} = F_{\max} / A(hr) \quad \dots (II)$$

ここで、 $A(hr)$ は、反発押込み深さと呼ぶ先の切片 hr における圧痕表面積であり、 $A(hr) = 26.43 \times hr^2$ で与えられる。この H_{plast} は、先の C_{IT} と同様に、たとえばフィッシャースコープH100によって求めることができる。

感光体1表面の H_{plast} の範囲を限定する理由について説明する。 H_{plast} が 220N

／mm²未満では、電子写真方式に用いられる感光体として表面の機械的強度が不足する。またHplastが275N／mm²を超えると、感光体表面の脆さが露呈し、感光体表面における傷の発生が増加し、耐久性が悪化する。したがって、Hplastを、220N／mm²以上、275N／mm²以下とした。

C_{IT}とHplastとが、前述の特定の範囲になるように設定される感光体1は、その表面層すなわち感光層7を形成する膜の柔軟性が保たれ、かつ、膜の塑性が軟質過ぎることなくまた脆くもない。したがって、帯電、露光、現像、転写、クリーニングおよび除電の画像形成が繰返し行なわれる長期間の使用に際しても、膜減り量が軽減され、また膜の傷発生も軽減されて感光体表面の平滑性が保たれるので、形成される画像に傷や濃度むらの発生することが防止される。

感光体1表面のC_{IT}およびHplastの調整は、感光層7を構成する電荷輸送物質およびバインダ樹脂の種類と配合比、感光層7の積層構造たとえば電荷発生層5の厚みと電荷輸送層6の厚みとの組合せ、また電荷発生層5および電荷輸送層6塗布後の乾燥条件等の制御によって実現される。このように、感光層7を複数層が積層されて構成される積層型にすることによって、各層を構成する材料およびその組合せの自由度が増すので、感光体1のC_{IT}およびHplastを所望の範囲に設定することが容易になる。

なお、必要に応じて感光層7の上に、樹脂などから成る表面保護層を設ける場合には、表面保護層の主たる成分である樹脂の種類や層厚み、表面保護層用塗布液を塗布した後の乾燥条件の制御などによって、感光体1表面のC_{IT}およびHplastの調整を実現することができる。

以下感光体1における静電潜像形成動作について簡単に説明する。感光体1に形成される感光層7は、帯電器などでたとえば負に一様に帯電され、帯電された状態で電荷発生層5に吸収波長を有する光が照射されると、電荷発生層5中に電子および正孔の電荷が発生する。正孔は、電荷輸送層6に含まれる電荷輸送物質によって感光体1表面に移動されて表面の負電荷を中和し、電荷発生層5中の電子は、正電荷が誘起された導電性支持体3の側に移動し、正電荷を中和する。このように、感光層7には、露光された部位の帯電量と露光されなかった部位の帯電量とに差異が生じ

て静電潜像が形成される。

次に図2を参照し、前述の感光体1を備える画像形成装置2の構成および画像形成動作について説明する。

画像形成装置2は、図示しない装置本体に回転自在に支持される前述の感光体1と、感光体1を回転軸線44まわりに矢符41方向に回転駆動させる図示しない駆動手段とを備える。駆動手段は、たとえば動力源としてモータを備え、モータからの動力を図示しない歯車を介して感光体1の芯体を構成する支持体に伝えることによって、感光体1を所定の周速度で回転駆動させる。

感光体1の周囲には、帯電器32と、露光手段30と、現像器33と、転写器34と、クリーナ36とが、矢符41で示される感光体1の回転方向の上流側から下流側に向かってこの順序で設けられる。クリーナ36は、図示しない除電ランプと共に設けられる。

帯電器32は、感光体1の表面43を負または正の所定の電位に一樣に帯電させる帯電手段である。帯電器32は、たとえば帯電ローラなどの接触式の帯電手段である。

露光手段30は、たとえば半導体レーザなどを光源として備え、光源から画像情報に応じて出力されるレーザビームなどの光31で、帯電された感光体1の表面43を露光し、これによって感光体1の表面43に静電潜像を形成させる。

現像器33は、感光体1の表面43に形成された静電潜像を現像剤によって現像し、可視像であるトナー画像を形成する現像手段であり、感光体1に対向して設けられ感光体1の表面43にトナーを供給する現像ローラ33aと、現像ローラ33aを感光体1の回転軸線44と平行な回転軸線まわりに回転可能に支持するとともにその内部空間にトナーを含む現像剤を収容するケーシング33bとを備える。

転写器34は、感光体1の表面43に形成されたトナー画像を、感光体1の表面43から転写材である記録紙51上に転写させる転写手段である。転写器34は、たとえば、コロナ放電器などの帯電手段を備え、記録紙51にトナーと逆極性の電荷を与えることによってトナー画像を記録紙51上に転写させる非接触式の転写手段である。

クリーナ36は、トナー画像が転写された後の感光体1の表面をクリーニングするクリーニング手段であり、感光体表面43に押圧され、転写器34による転写動作後に感

感光体1の表面43に残留するトナーおよび紙粉などの異物を前記表面43から剥離させるクリーニングブレード36aと、クリーニングブレード36aによって剥離されたトナーなどの異物を收容する回収用ケーシング36bとを備える。感光体1の表面43でトナー画像を形成するトナーはすべて記録紙51上に転写されるものではなく、わずかに感光体1の表面43に残留することがある。この感光体表面43に残留するトナーは、残留トナーと呼ばれ、残留トナーの存在は、形成される画像品質悪化の原因となるので、感光体表面43に押圧される前記クリーニングブレード36aによって、紙粉等の他の異物とともに感光体1表面から除去清掃される。

また、感光体1と転写器34との間を通過した後に記録紙51が搬送される方向には、転写された画像を定着させる定着手段である定着器35が設けられる。定着器35は、図示しない加熱手段を有する加熱ローラ35aと、加熱ローラ35aに対向して設けられ加熱ローラ35aに押圧されて当接部を形成する加圧ローラ35bとを備える。

画像形成装置2による画像形成動作について説明する。まず、図示しない制御部からの指示に応じて、感光体1が駆動手段によって矢符41方向に回転駆動され、露光手段30からの光31の結像点よりも感光体1の回転方向の上流側に設けられる帯電器32によって、その表面43が正または負の所定電位に一樣に帯電される。

次いで、制御部からの指示に応じて、露光手段30から、帯電された感光体1の表面43に対して光31が照射される。光源からの光31は、画像情報に基づいて、主走査方向である感光体1の長手方向に繰返し走査される。感光体1を回転駆動させ、光源からの光31を画像情報に基づいて繰返し走査することによって、感光体1の表面43に対して画像情報に対応する露光を施すことができる。この露光によって、光31が照射された部分の表面電荷が除去され、光31が照射された部分の表面電位と光31が照射されなかった部分の表面電位とに差異が生じ、感光体1の表面43に静電潜像が形成される。また、感光体1への露光と同期して、記録紙51が、搬送手段によって矢符42方向から転写器34と感光体1との間の転写位置に供給される。

次いで、光源からの光31の結像点よりも感光体1の回転方向の下流側に設けられる現像器33の現像ローラ33aから、静電潜像の形成された感光体1の表面43にトナーが供給される。これによって、静電潜像が現像され、感光体1の表面43に可視像

であるトナー画像が形成される。感光体1と転写器34との間に記録紙51が供給されると、転写器34によってトナーと逆極性の電荷が記録紙51に与えられ、これによって感光体1の表面43に形成されたトナー画像が記録紙51上に転写される。

トナー画像の転写された記録紙51は、搬送手段によって定着器35に搬送され、定着器35の加熱ローラ35aと加圧ローラ35bとの当接部を通過する際に加熱および加圧される。これによって、記録紙51上のトナー画像が記録紙51に定着されて堅牢な画像となる。このようにして画像が形成された記録紙51は、搬送手段によって画像形成装置2の外部へ排紙される。

一方、トナー画像が記録紙51に転写された後、さらに矢符41方向に回転する感光体1は、その表面43がクリーナ36に備わるクリーニングブレードによって擦過され、清掃される。このようにしてトナーなどの異物が除去された感光体1の表面43は、除電ランプからの光によって電荷が除去され、これによって感光体1の表面43上の静電潜像が消失する。その後、感光体1はさらに回転駆動され、再度感光体1の帯電から始まる一連の動作が繰返される。以上のようにして、連続的に画像が形成される。

画像形成装置2に備わる感光体1は、前述のように、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物を感光層7に含有するので、感度特性、光応答性および帯電性などの電気的特性に優れ、これらの電気的特性が、環境の変化によっても、また繰返し使用されても低下しない。また感光体1は、感光層7を形成する膜の柔軟性に優れ、また膜の塑性が軟質過ぎることなくまた脆くもないので、感光体1の膜減り量が軽減され、また膜の傷発生も軽減されて感光体1表面の平滑性が保たれる。したがって、各種の環境下において、傷および濃度むらのない良質の画像を長期間に渡って提供することのできる信頼性の高い画像形成装置2が実現される。また前述のように、感光体1の電気的特性は光に曝されても低下しないので、メンテナンス時などに感光体1が光に曝されることに起因する画質の低下が抑えられる。

なお、本実施形態の画像形成装置2では、帯電器32は、接触式の帯電手段であるけれども、これに限定されることなく、コロナ放電器などの非接触式の帯電手段であってもよい。また転写器34は、押圧力を用いずに転写を行う非接触式の転写手段であるけれども、これに限定されることなく、押圧力を利用して転写を行う接触式の転写手

段であってもよい。接触式の転写手段としては、たとえば、転写ローラを備え、感光体1の表面43に当接する記録紙51の当接面の反対面側から転写ローラを感光体1に対して押圧させ、感光体1と記録紙51とを圧接させた状態で、転写ローラに電圧を印加することによって、トナー画像を記録紙51上に転写させるものなどを用いることができる。

図4は、本発明の第2の実施の形態である感光体11の構成を簡略化して示す部分断面図である。本実施の形態の感光体11は、本発明の第1の実施の形態の感光体1に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。感光体11において注目すべきは、導電性支持体3上に単層からなる感光層17が形成されることである。

感光層17は、本発明の第1の実施の形態の感光体1に用いるのと同様の電荷発生物質、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含む電荷輸送物質、バインダ樹脂などを用いて形成される。バインダ樹脂を溶解した溶液中に電荷発生物質および電荷輸送物質を分散したり、電荷輸送物質を含むバインダ樹脂中に電荷発生物質を顔料粒子の形で分散させたりして調製した感光層用塗布液を用い、本発明の第1の実施の形態の感光体1における電荷発生層5を形成するのと同様の方法によって単層の感光層17が導電性支持体3上に形成される。本実施の形態の単層型感光体11は、塗布されるべき感光層17が一層のみであるので、製造原価および歩留が電荷発生層および電荷輸送層を積層して構成される積層型に比べて優れている。

また、感光体11の表面皮膜物性は、本発明の第1の実施の形態における感光体1の表面皮膜物性と同様に、 C_{IT} および H_{plast} が前述の特定の範囲になるように設定される。したがって、本発明の第1の実施の形態の感光体1と同様に、感度が高く、光応答性および帯電性に優れ、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによっても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない信頼性の高い感光体11が実現される。

以下感光体11における静電潜像形成動作について簡単に説明する。感光体11に形成される感光層17は、帯電器などでたとえば正に一様に帯電され、帯電された

状態で電荷発生物質に吸収波長を有する光が照射されると、感光層17の表面近傍に電子および正孔の電荷が発生する。電子は、表面の正電荷を中和し、正孔は、電荷輸送物質によって負電荷が誘起された導電性支持体3の側に移動し、負電荷を中和する。このように、感光層17には、露光された部位の帯電量と露光されなかった部位の帯電量とに差異が生じて静電潜像が形成される。

実施例

[0006] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

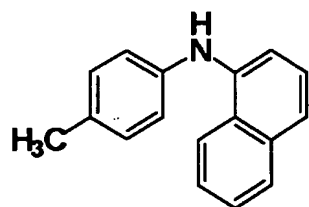
[製造例]

(製造例1) 例示化合物No. 1の製造

(製造例1-1) エナミン中間体の製造

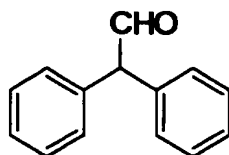
トルエン100mLに、下記構造式(8)で示されるN-(p-トリル)- α -ナフチルアミン23.3g(1.0当量)と、下記構造式(9)で示されるジフェニルアセトアルデヒド20.6g(1.05当量)と、DL-10-カンファースルホン酸0.23g(0.01当量)とを加えて加熱し、副生した水をトルエンと共沸させて系外に取除きながら、6時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を10分の1(1/10)程度に濃縮し、激しく攪拌されているヘキサン100mL中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生成した結晶を濾別し、冷エタノールで洗浄することによって、淡黄色粉末状化合物36.2gを得た。

[化13]



(8)

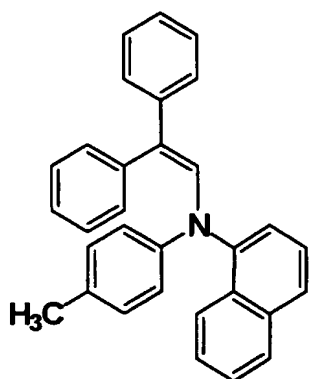
[化14]



(9)

得られた化合物を液体クロマトグラフィー質量分析法 (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry; 略称: LC-MS) で分析した結果、下記構造式(10)で示されるエナミン中間体(分子量の計算値: 411. 20)にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが412. 5に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式(10)で示されるエナミン中間体であることが判った(収率: 88%)。また、LC-MSの分析結果から、得られたエナミン中間体の純度は99. 5%であることが判った。

[化15]



(10)

以上のように、2級アミン化合物である前記構造式(8)で示されるN-(p-トリル)- α -ナフチルアミンと、アルデヒド化合物である前記構造式(9)で示されるジフェニルアセトアルデヒドとの脱水縮合反応を行うことによって、前記構造式(10)で示されるエナミン中間体を得ることができた。

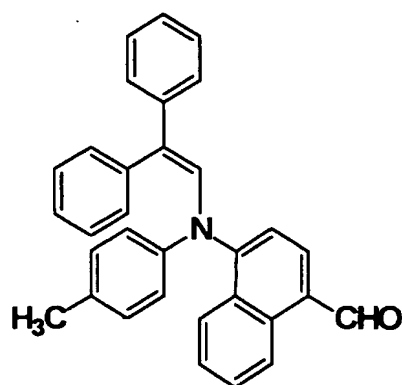
(製造例1-2) エナミン-アルデヒド中間体の製造

無水N, N-ジメチルホルムアミド(DMF) 100mL中に、氷冷下、オキシ塩化リン9. 2g(1. 2当量)を徐々に加え、約30分間攪拌し、ビルスマイヤー試薬を調製した。この溶液中に、氷冷下、製造例1-1で得られた前記構造式(10)で示されるエナミン中間体20. 6g(1. 0当量)を徐々に加えた。その後、徐々に加熱して反応温度を80℃まで上げ、80℃を保つように加熱しながら3時間攪拌した。反応終了後、この反応溶液を放冷し、冷やした4規定(4N)-水酸化ナトリウム水溶液800mL中に徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた沈殿を濾別し、充分に水洗した後、エタノールと酢酸エチルとの混合溶媒で再結晶を行うことによって、黄色粉末状化合物20. 4gを得た。

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、下記構造式(11)で示されるエナミン

ーアルデヒド中間体(分子量の計算値:439. 19)にプロトンが付加した分子イオン[$M+H$]⁺に相当するピークが440. 5に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体であることが判った(収率:93%)。また、LC-MSの分析結果から、得られたエナミンーアルデヒド中間体の純度は99. 7%であることが判った。

[化16]



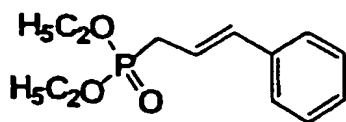
(11)

以上のように、前記構造式(10)で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うことによって、前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体を得ることができた。

(製造例1-3) 例示化合物No. 1の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミンーアルデヒド中間体8. 8g(1. 0当量)と、下記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネート6. 1g(1. 2当量)とを、無水DMF80mLに溶解させ、その溶液中にカリウムt-ブトキシド2. 8g(1. 25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間攪拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶10. 1gを得た。

[化17]



(12)

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表1に示す例示化合物No. 1のエナミン化合物(分子量の計算値:539. 26)にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが540. 5に観測された。

また、得られた結晶の重クロロホルム(化学式: $CDCl_3$)中における核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance;略称:NMR)スペクトルを測定したところ、例示化合物No. 1のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図5は、製造例1-3の生成物の 1H -NMRスペクトルを示す図であり、図6は、図5に示すスペクトルの6ppm-9ppmを拡大して示す図である。図7は、製造例1-3の生成物の通常測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図であり、図8は、図7に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。図9は、製造例1-3の生成物のDEPT135測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図であり、図10は、図9に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。なお、図5-図10において、横軸は化学シフト値 δ (ppm)を示す。また図5および図6において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図5の参照符500で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた結晶は、例示化合物No. 1のエナミン化合物であることが判った(収率:94%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 1のエナミン化合物の純度は99. 8%であることが判った。

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体と、Wittig試薬である前記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネートとのWittig-Horner反応を行うことによって、表1に示す例示化合物No. 1のエナミン化合物を得ることができた。

(製造例2) 例示化合物No. 61の製造

前記構造式(8)で示されるN-(p-トリル)- α -ナフチルアミン23. 3g(1. 0当量)に代えて、N-(p-メトキシフェニル)- α -ナフチルアミン4. 9g(1. 0当量)を用いる以外は、製造例1と同様にして、脱水縮合反応によるエナミン中間体の製造(収率:94%)およびビルスマイヤー反応によるエナミン-アルデヒド中間体の製造(収率:85%)を行い、さらにWittig-Horner反応を行うことによって、黄色粉末状化合物7. 9gを得た。なお、各反応において使用した試薬と基質との当量関係は、製造例1で使用した試薬と基質との当量関係と同様である。

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、目的とする表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物(分子量の計算値:555. 26)にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが556. 7に観測された。

また、得られた化合物の重クロロホルム($CDCl_3$)中におけるNMRスペクトルを測定したところ、例示化合物No. 61のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図11は、製造例2の生成物の 1H -NMRスペクトルを示す図であり、図12は、図11に示すスペクトルの6ppm-9ppmを拡大して示す図である。図13は、製造例2の生成物の通常測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図であり、図14は、図13に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。図15は、製造例2の生成物のDEPT135測定による ^{13}C -NMRスペクトルを示す図であり、図16は、図15に示すスペクトルの110ppm-160ppmを拡大して示す図である。なお、図11-図16において、横軸は化学シフト値 δ (ppm)を示す。また図11および図12において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図11の参照符501で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

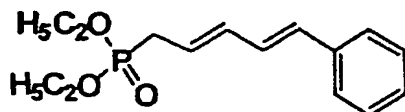
LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた化合物は、例示化合物No. 61のエナミン化合物であることが判った(収率:92%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 61のエナミン化合物の純度は99. 0%であることが判った。

以上のように、脱水縮合反応、ビルスマイヤー反応およびWittig-Horner反応の3段階の反応を行うことによって、3段階収率73. 5%で、表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物を得ることができた。

(製造例3) 例示化合物No. 46の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体2.0g(1.0当量)と、下記構造式(13)で示されるWittig試薬1.53g(1.2当量)とを、無水DMF15mLに溶解させ、その溶液中にカリウムt-ブトキシド0.71g(1.25当量)を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間攪拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶2.37gを得た。

[化18]



(13)

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物(分子量の計算値:565.28)にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが566.4に観測されたことから、得られた結晶は、例示化合物No. 46のエナミン化合物であることが判った(収率:92%)。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 46のエナミン化合物の純度は99.8%であることが判った。

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体と前記構造式(13)で示されるWittig試薬とのWittig-Horner反応を行うことによって、表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物を得ることができた。

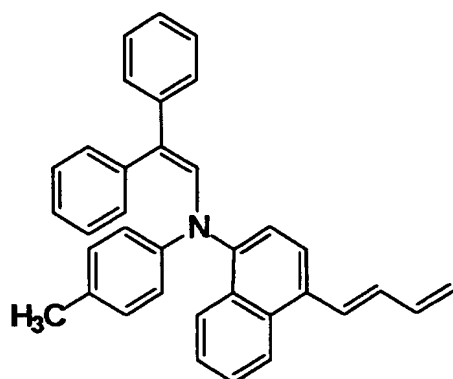
(比較製造例1) 下記構造式(14)で示される化合物の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体2.0g(1.0当量)を無水THF15mLに溶解させ、その溶液中に、アリルブロマイドと金属マグネシウムとから調製したグリニャール試薬であるアリルマグネシウムブロマイドのTHF溶液(モル濃度:1.0mol/L)5.23mL(1.15当量)を0℃で徐々に加えた

。0℃で0.5時間攪拌した後、薄層クロマトグラフィーによって反応の進行状況を確認したところ、明確な反応生成物は確認できず、複数の生成物が確認された。常法により、後処理、抽出、濃縮を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、反応混合物の分離、精製を行った。

しかしながら、目的とする下記構造式(14)で示される化合物を得ることはできなかった。

[化19]



(14)

[実施例]

まず、直径:30mm、長さ:346mmのアルミニウム製円筒状導電性支持体上に種々の条件にて感光層を形成し、実施例および比較例として準備した感光体について説明する。

(実施例1〜4)

(実施例1)

酸化チタン/TTO-MI-1 (Al_2O_3 、 ZrO_2 にて表面処理された樹枝状ルチル型、チタン成分85%;石原産業株式会社製)3重量部と、アルコール可溶性ナイロン樹脂CM8000(東レ株式会社製)3重量部とを、メタノール60重量部と1,3-ジオキソラン40重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェイカにて10時間分散処理して下引層用塗布液を調製した。この塗布液を塗布槽に満たし、導電性支持体を浸漬後引上げ、自然乾燥して層厚0.9 μm の下引層を形成した。

次に、ブチラル樹脂S-LEC BL-2(積水化学工業株式会社製)10重量部と、1,3-ジオキソラン1400重量部と、チタニルフタロシアニン(前記一般式(A)におい

て、 X^1 , X^2 , X^3 および X^4 が共に水素原子であるもの)15重量部とを、ボールミルにて72時間分散処理して電荷発生層用塗布液を調製した。この塗布液を、下引層の場合と同様の浸漬塗布法にて先に形成した下引層上に塗布し、自然乾燥して層厚0.2 μm の電荷発生層を形成した。

次に、電荷輸送物質として前述の表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物100重量部と、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂J-500、G-400、GH-503(以上3種、出光興産株式会社製)、TS2020(帝人化成社製)のそれぞれ48重量部、32重量部、32重量部、48重量部と、さらにスミライザーBHT(住友化学工業株式会社製)5重量部とを混合し、テトラヒドロフラン980重量部に溶解して電荷輸送層用塗布液を調製した。この塗布液を、浸漬塗布法にて先に形成した電荷発生層上に塗布し、130℃で1時間乾燥して層厚28 μm の電荷輸送層を形成した。このようにして実施例1の感光体を作製した。

(実施例2)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂GK-700(出光興産株式会社製)99重量部およびポリカーボネート樹脂GH-503(出光興産株式会社製)81重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例2の感光体を作製した。

(実施例3)

実施例1と同様にして下引層および電荷発生層を形成した。次いで電荷輸送物質として前述の表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物100重量部と、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂GK-700(出光興産株式会社製)88重量部およびポリカーボネート樹脂GH-500(出光興産株式会社製)72重量部と、スミライザーBHT(住友化学工業株式会社製)5重量部とを、テトラヒドロフラン1050重量部に溶解して電荷輸送層用塗布液を調製した。この塗布液を用い、実施例1と同様にして実施例3の感光体を作製した。

(実施例4)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂GK-700(出光興産株式会社製)99重量部およびポリカーボネート樹脂GH-500(出光興産株式

会社製)81重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、実施例4の感光体を作製した。

(比較例1ー6)

(比較例1)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂G-400(出光興産株式会社製)180重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例1の感光体を作製した。

(比較例2)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂G-503(出光興産株式会社製)99重量部およびポリカーボネート樹脂M-300(出光興産株式会社製)81重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例2の感光体を作製した。

(比較例3)

電荷輸送層形成に際し、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂M-300(出光興産株式会社製)180重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例3の感光体を作製した。

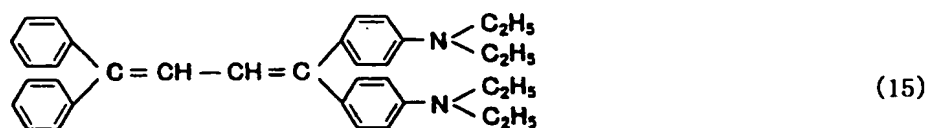
(比較例4)

電荷輸送層形成に際し、電荷輸送物質として例示化合物No. 61のエナミン化合物110重量部を用い、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂G-400(出光興産株式会社製)170重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例4の感光体を作製した。

(比較例5)

電荷輸送層形成に際し、電荷輸送物質として下記構造式(15)で示されるブタジエン系化合物100重量部を用い、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂J-500(出光興産株式会社製)88重量部およびポリカーボネート樹脂Z-200(三菱瓦斯化学株式会社製)72重量部を用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例5の感光体を作製した。

[化20]



(比較例6)

電荷輸送層形成に際し、電荷輸送物質として前記構造式(15)で示されるブタジエン系化合物100重量部を用い、バインダ樹脂としてポリカーボネート樹脂J-500、GF-700、GH-503、M-300(以上4種、出光興産株式会社製)をそれぞれ48重量部、32重量部、32重量部、48重量部用いた以外は、実施例3と同様にして、比較例6の感光体を作製した。

以上のように、実施例1～4および比較例1～6の各感光体作製において、電荷輸送物質および電荷輸送層用塗布液に含まれる樹脂の種類および含有比率を変化させることによって、感光体表面のクリープ値(C_{IT})および塑性変形硬さ(Hplast)が、所望の値になるように調整した。これら実施例1～4および比較例1～6の感光体表面の C_{IT} およびHplastは、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、フィッシャースコープH100(株式会社フィッシャー・インストルメンツ製)によって測定された。測定条件は、押込み最大荷重 $F_{max}=30\text{mN}$ 、押込み最大荷重までの負荷所要時間10秒、荷重保持時間 $t=5$ 秒、除荷時間10秒であった。

実施例1～4および比較例1～6の各感光体を、試験用に改造した非接触帯電プロセスを有する複写機AR-450(シャープ株式会社製)に装着し、AR-450用純正トナーを使用して画像形成することによって、耐久性および電気的特性の評価試験を行った。なお、感光体表面の帯電は、負帯電プロセスで行った。次に、各性能の評価方法について説明する。

〔耐久性〕

(耐刷性)

複写機AR-450に備わるクリーニング器のクリーニングブレードが、感光体に当接する圧力、いわゆるクリーニングブレード圧を初期線圧で 21gf/cm ($2.06 \times 10^{-1}\text{N/cm}$)に調整した。温度25℃、相対湿度50%の環境中で、前記複写機を用いて各感光体毎に、シャープ社製文字テストチャートを記録紙10万枚に形成して耐刷試験

を行なった。

耐刷試験開始時と記録紙10万枚にチャート形成後との膜厚、すなわち感光層の層厚みを、光干渉法による瞬間マルチ測光システムMCPD-1100(大塚電子株式会社製)を用いて測定し、耐刷試験開始時の膜厚と記録紙10万枚にチャート形成後の膜厚との差から、10万回転当りの感光体ドラムの膜減り量を求めた。膜減り量が多い程、耐刷性が悪いと評価した。

(画質安定性)

各感光体を装着した複写機において、記録紙10万枚にチャートを形成した後、さらにハーフトーン画像を形成した。このハーフトーン画像を目視観察することによって、画像の濃度むらを検出し、耐刷試験後の感光体による画質低下レベル、すなわち画質安定性を評価した。

濃度むらの評価基準は、以下のようである。

○:良好。ハーフトーン画像に濃度むらなし。

△:実使用上問題のないレベル。ハーフトーン画像に軽微な濃度むらあり。

×:実使用上問題となるレベル。ハーフトーン画像に濃度むらあり。

また、膜減り量とハーフトーン画像の濃度むらとを合わせて、感光体の耐久性を判定した。耐久性の判定基準は、以下のようである。

◎:非常に良好。膜減り量 $1.0\mu\text{m}$ 未満かつ濃度むらなし。

○:良好。膜減り量 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下かつ濃度むらなし。

△:やや不良。膜減り量 $2.0\mu\text{m}$ 超えまたは軽微な濃度むらあり。

×:不良。膜減り量 $2.0\mu\text{m}$ 超えかつ軽微な濃度むらあり、または濃度むらあり。

[電気的特性]

複写機内部に、画像形成過程における感光体の表面電位を測定できるように表面電位計(ジェンテック社製:CATE751)を設けた。前記複写機を用い、各感光体について、温度 22°C 、相対湿度65%の常温/常湿(N/N:Normal Temperature/Normal Humidity)環境下において、帯電器による帯電動作直後の感光体の表面電位を帯電電位 $V_0(\text{V})$ として測定した。また、レーザ光によって露光を施した直後の感光体の表面電位を残留電位 $V_L(\text{V})$ として測定し、これをN/N環境

下における残留電位 VL_N とした。帯電電位 $V0$ の絶対値が大きい程、帯電性に優れると評価し、残留電位 VL_N の絶対値が小さい程、光応答性に優れると評価した。

また、温度5℃、相対湿度20%の低温／低湿(L/L:Low Temperature/Low Humidity)環境下において、N/N環境下と同様にして、残留電位 $VL(V)$ を測定し、これをL/L環境下における残留電位 VL_L とした。N/N環境下における残留電位 VL_N と、L/L環境下における残留電位 VL_L との差の絶対値を、電位変動 $\Delta VL(=|VL_L - VL_N|)$ として求めた。電位変動 ΔVL が小さい程、電気的特性の安定性に優れると評価した。

また、N/N環境下における帯電電位 $V0$ および残留電位 VL_N 、ならびに電位変動 ΔVL を合わせて、感光体の電気的特性を判定した。電気的特性の判定基準は、以下のようである。

◎:非常に良好。 VL_N の絶対値35V未満かつ ΔVL 85V未満。

○:良好。 VL_N の絶対値35V未満かつ ΔVL 85V以上95V未満。

△:やや不良。 VL_N の絶対値35V以上50V未満かつ ΔVL 85V未満。

×:不良。 VL_N の絶対値35V以上50V未満かつ ΔVL 85V以上、または VL_N の絶対値50V以上、または ΔVL 95V以上、または $V0$ の絶対値600V未満。

[総合判定]

耐久性の判定結果と電気的特性の判定結果とを合わせて、感光体性能の総合判定を行った。総合判定の判定基準は、以下のようである。

◎:非常に良好。耐久性◎かつ電気的特性◎。

○:良好。耐久性◎かつ電気的特性○、または耐久性○かつ電気的特性◎。

△:やや不良。耐久性◎かつ電気的特性△、または耐久性△かつ電気的特性◎、または耐久性○かつ電気的特性○。

×:不良。耐久性△かつ電気的特性○もしくは△、または耐久性○もしくは△かつ電気的特性△、または耐久性×、または電気的特性×。

以上の評価結果を合わせて表33に示す。

[表33]

	物性値		電荷輸送物質	耐久性		電気的特性				総合判定	
	C _{IT} (%)	Hplast (N/mm ²)		膜減り量 (μm/10万回回転)	濃度むら (10万枚耐刷試験後)	判定	N/N-電位特性				判定
							V0(V)	VL _N (V)	ΔVL(V)		
実施例1	2.88	244.2	例示化合物46	1.43	○	○	-626	-26	85	○	Δ
実施例2	3.18	253.8	例示化合物46	0.66	○	◎	-629	-30	90	○	○
実施例3	2.96	246.6	例示化合物61	1.32	○	○	-620	-18	69	◎	○
実施例4	3.24	255.2	例示化合物61	0.45	○	◎	-619	-23	79	◎	◎
比較例1	2.61	230.5	例示化合物61	2.26	○	Δ	-616	-25	81	◎	Δ
比較例2	3.35	277.7	例示化合物61	0.53	Δ	Δ	-623	-23	72	◎	Δ
比較例3	3.49	350.6	例示化合物61	0.6	×	×	-622	-20	76	◎	×
比較例4	2.16	209.5	例示化合物61	2.8	Δ	×	-629	-15	60	◎	×
比較例5	2.84	246.9	構造式(15)	1.51	○	○	-620	-75	100	×	×
比較例6	3.29	226.8	構造式(15)	0.6	○	◎	-622	-76	99	×	×

感光体の耐久性については、C_{IT}が、2.70%以上、5.00%以下であり、かつH

plastが 220N/mm^2 以上、 275N/mm^2 以下の範囲にある実施例1〜4および比較例5, 6の感光体では、膜減り量が少なく耐刷性に優れ、10万枚耐刷試験後のハーフトーン画像においても濃度むらは観察されなかった。特に、 C_{IT} が3.00%以上である実施例2, 4および比較例6の感光体では、膜減り量が非常に少なかった。このことは、実施例2, 4および比較例6の感光体の表面を構成する感光層が、クリープ性に代表される膜の柔軟性を有すること、かつHplastに反映される膜の硬さが、軟質に過ぎることなくまた脆さの露呈しない中庸な物性を有することを、反映したものと考えられる。

これに対し、Hplastが本発明範囲を大きい方に外れる比較例2および3の感光体は、 C_{IT} が3.00%以上であることから膜減り量が少なく優れた耐刷性を示したけれども、感光体表面の平滑性の劣化に起因すると思われる画像の濃度むらが観察された。特に比較例3では、Hplastが大きく膜表面が硬いので、感光体がクリーニングブレードで擦過されることによって、感光体表面にアナログレコード盤の表面のような回転方向に沿った細かい傷が多数発生し、耐刷試験後の画質の劣化が顕著であった。

また、 C_{IT} が本発明範囲を低い方に外れる比較例1および4の感光体では、感光体の膜減り量が極端に増大する結果となった。これは、 C_{IT} が小さいので、感光体表面のクリーニングブレードの圧接力に対する力の緩和効果が減少したことにより起因すると思われる。また比較例4の感光体では、耐刷試験後における感光体表面の平滑性が損なわれ、画質の劣化(濃度むら)が軽微ではあるが確認された。比較例4の感光体において濃度むらの発生した理由について、詳細は明らかではないが、以下のように考えられる。すなわち、比較例4の感光体の場合、Hplastが、本発明範囲を低い方に外れており、膜の構造上の緻密性が損なわれている等の原因が考えられる。

一方、電気的特性については、 C_{IT} およびHplastが本発明範囲にある実施例1〜4および比較例5, 6の感光体の中でも、電荷輸送物質として前記構造式(15)で示されるブタジエン系化合物を用いた比較例5および6の感光体では、良好な結果が得られなかった。

これに対し、電荷輸送物質として前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を用いた実施例1〜4の感光体では、バインダ樹脂に用いるポリカーボネート樹脂の種類に

関わらず、N/N環境下における残留電位 VL_N の絶対値が小さく、光応答性に優れる結果が得られた。また実施例1〜4の感光体では、電位変動 ΔVL の値も小さく、L/L環境下においても十分な光応答性が得られることが判った。

また、実施例1, 2と実施例3, 4との比較から、電荷輸送物質として例示化合物No. 61を用いた実施例3, 4の感光体の方が、電荷輸送物質として例示化合物No. 46を用いた実施例1, 2の感光体に比べ、残留電位 VL_N の絶対値および電位変動 ΔVL の値が小さく、光応答性に優れることが判った。このことから、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物を用いることによって、特に高い光応答性を有する感光体を得られることが判る。

以上のように、電荷輸送物質として前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を用い、表面物性を、 C_{IT} が2.70%以上、5.00%以下であり、かつHplastが220N/mm²以上、275N/mm²以下であるように設定することによって、帯電性および光応答性などの電気的特性に優れ、これらの電気的特性が環境の変化によっても低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができた。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

産業上の利用可能性

[0007] 本発明によれば、電子写真感光体の感光層には、電荷輸送物質として、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物が含有される。また電子写真感光体の表面物性は、温度25℃、相対湿度50%の環境下で、表面に押込み最大荷重30mNを5秒間負荷した場合のクリープ値(C_{IT} :以後、単に C_{IT} と表記する)が、2.70%以上5.00%以下、好ましくは3.00%以上5.00%以下であり、かつ表面の塑性変形硬さ値(Hplast:以後、単にHplastと表記する)が、220N/mm²以上275N/mm²以下であるように設定される。

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する。また前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、特に高い電荷輸送能力を有する。したがって、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物を感光層に含有させることによって、感度が高く、光応答性および帯電性に優れ、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによっても、また繰返し使用されても低下しない電子写真感光体を得ることができる。

また電子写真感光体の表面物性を前述のように設定することによって、電子写真感光体の表面層を形成する膜の柔軟性が保たれ、かつ、前記膜の塑性を軟質過ぎることなくまた脆くもない好適な状態にすることができる。したがって、帯電、露光、現像、転写、クリーニングおよび除電の画像形成が繰返し行なわれる長期間の使用に際しても、膜減り量が軽減され、また膜の傷発生も軽減されて感光体表面の平滑性が保たれるので、形成される画像に傷および濃度むらの発生することが防止される。

すなわち、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物を感光層に含有させ、かつ表面物性を前述のように設定することによって、感度が高く、光応答性および帯電性に優れ、これらの電気的特性が光暴露および環境変化のいずれによっても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿命に優れ、形成される画像に傷および濃度むらを長期間に渡って生じることのない信頼性の高い電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、電子写真感光体の感光層には、前記一般式(1)、好ましくは前記一般式(2)で示されるエナミン化合物と、チタニルフタロシアニン化合物とが、組合わされて用いられる。このことによって、特に良好な感度特性、帯電特性および画像再現性を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、電子写真感光体の感光層は、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて構成される。このように、感光層を複数層が積層されて構成される積層型にすることによって、各層を構成する材料およびその組合せの自由度が増すので、電子写真感光体の C_{IT} および H_{plast} を所望の範囲に設定することが容易になる。また前述のように電荷発生機

能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、各層を構成する材料として電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、特に良好な感度特性、帯電特性および画像再現性を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、感度特性、光応答性および帯電性などの電気的特性に優れ、これらの電気的特性が環境変化によっても、また繰返し使用されても低下せず、かつ耐磨耗寿命および耐傷つき性に優れる電子写真感光体を備えるので、各種の環境下において、傷および濃度むらのない良質の画像を長期間に渡って提供することのできる信頼性の高い画像形成装置が実現される。また前記電子写真感光体の電気的特性は、光に曝されても低下しないので、メンテナンス時などに電子写真感光体が光に曝されることに起因する画質の低下が抑えられる。

請求の範囲

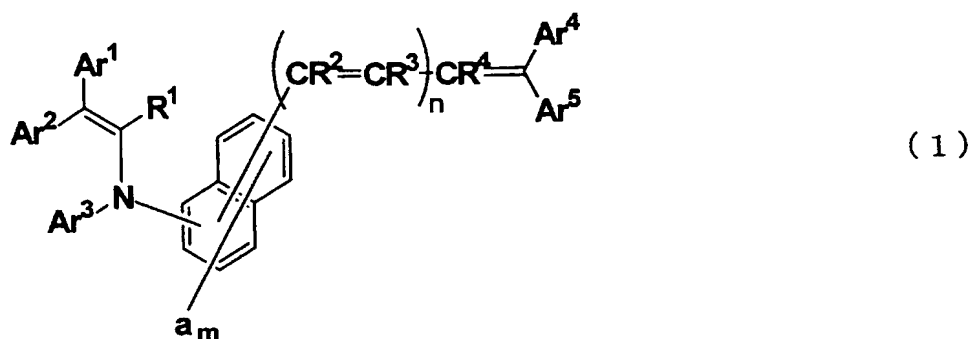
[1] 導電性支持体と、前記導電性支持体上に設けられ電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層とを有する電子写真感光体において、

前記電荷輸送物質は、下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含み、

温度25℃、相対湿度50%の環境下で、

表面に押込み最大荷重30mNを5秒間負荷した場合のクリープ値(C_{IT})が、2.70%以上5.00%以下であり、かつ表面の塑性変形硬さ値(Hplast)が、220N/mm²以上275N/mm²以下であることを特徴とする電子写真感光体。

[化21]

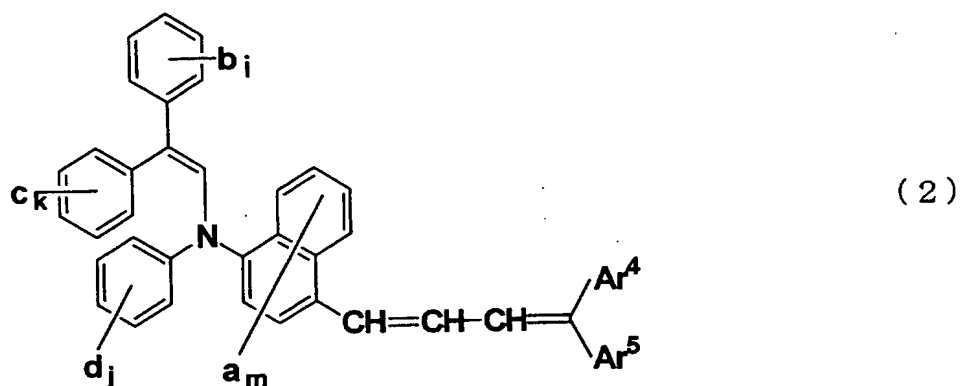


(式中、Ar¹およびAr²は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。Ar³は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。Ar⁴およびAr⁵は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、Ar⁴およびAr⁵が共に水素原子になることはない。Ar⁴およびAr⁵は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。aは、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは1〜6の整数を示す。mが2以上のとき、複数のaは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。R¹は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。

R^2 , R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 n は0〜3の整数を示し、 n が2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 n が0のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

- [2] 前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

[化22]



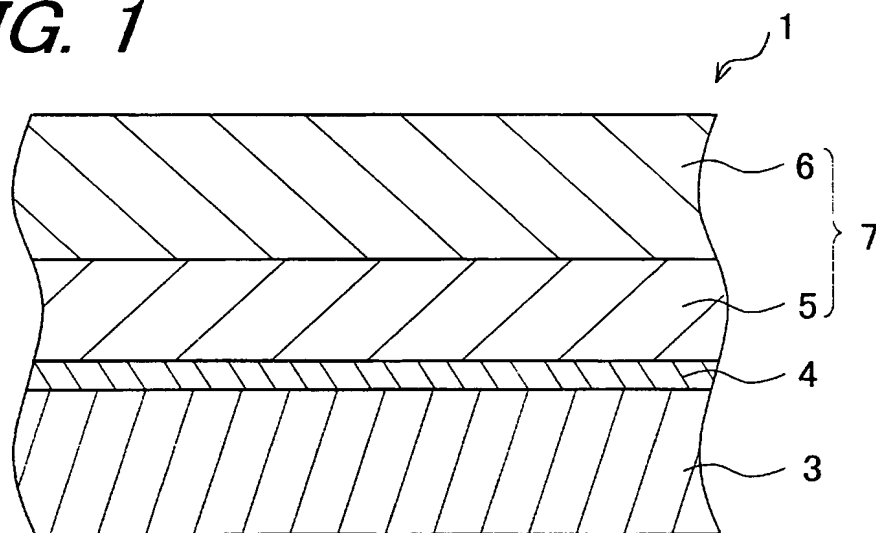
(式中、 b , c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i , k および j は、それぞれ1〜5の整数を示す。 i が2以上のとき、複数の b は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また k が2以上のとき、複数の c は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が2以上のとき、複数の d は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 Ar^4 , Ar^5 , a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

- [3] 前記クリープ値(C_{IT})が、3.00%以上5.00%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。
- [4] 前記電荷発生物質は、チタニルフタロシアニン化合物を含むことを特徴とする請求項1〜3のうちのいずれか1つに記載の電子写真感光体。
- [5] 前記感光層は、前記電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質

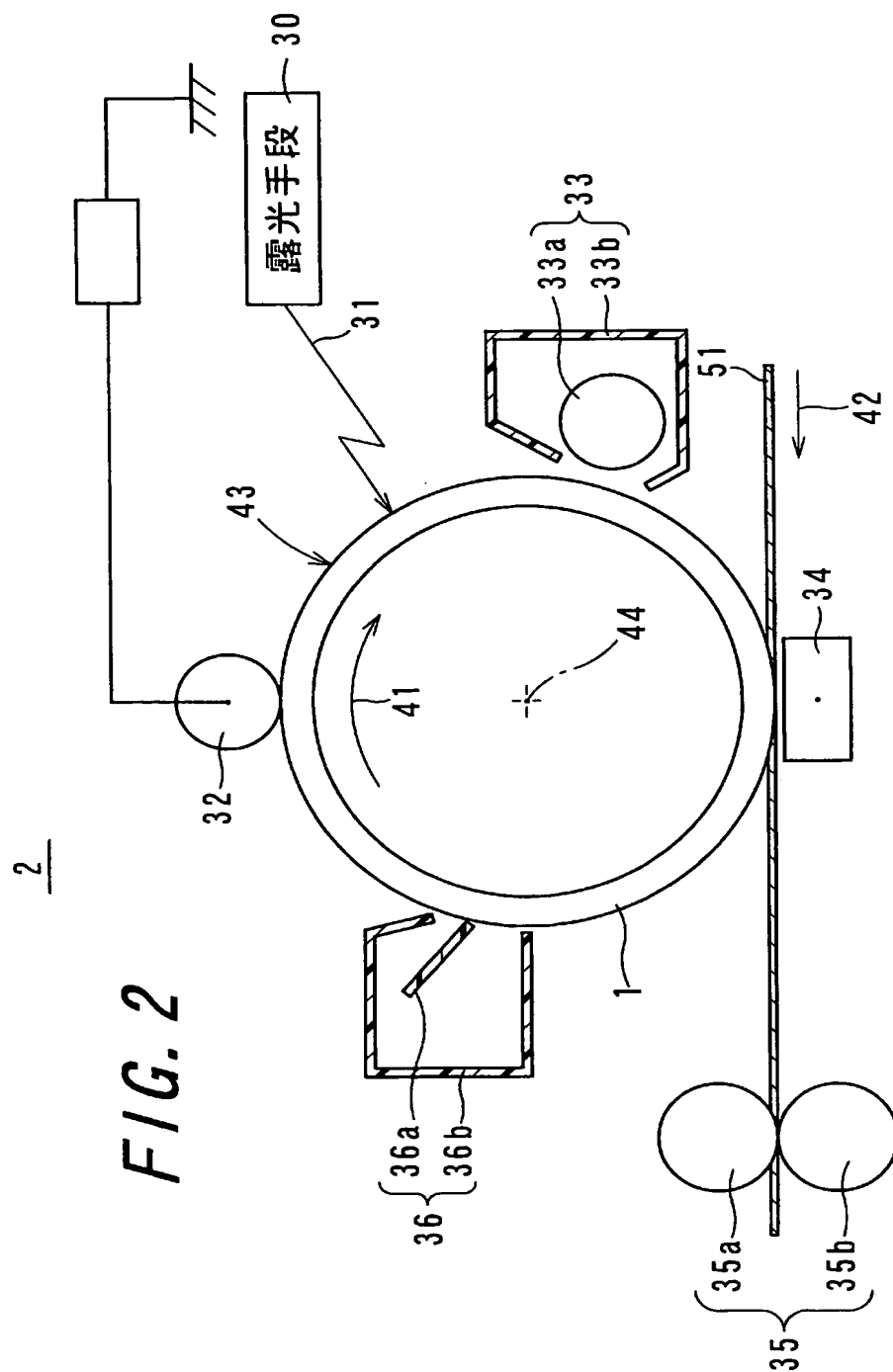
を含有する電荷輸送層とが積層されて構成されることを特徴とする請求項1〜4のうちのいずれか1つに記載の電子写真感光体。

- [6] 請求項1〜5のいずれかに記載の電子写真感光体と、
電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、
帯電された電子写真感光体の表面を画像情報に応じた光で露光することによって
静電潜像を形成させる露光手段と、
静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像手段と
トナー画像を電子写真感光体の表面から転写材へ転写する転写手段と、
トナー画像が転写された後の電子写真感光体の表面をクリーニングするクリーニン
グ手段とを備えることを特徴とする画像形成装置。

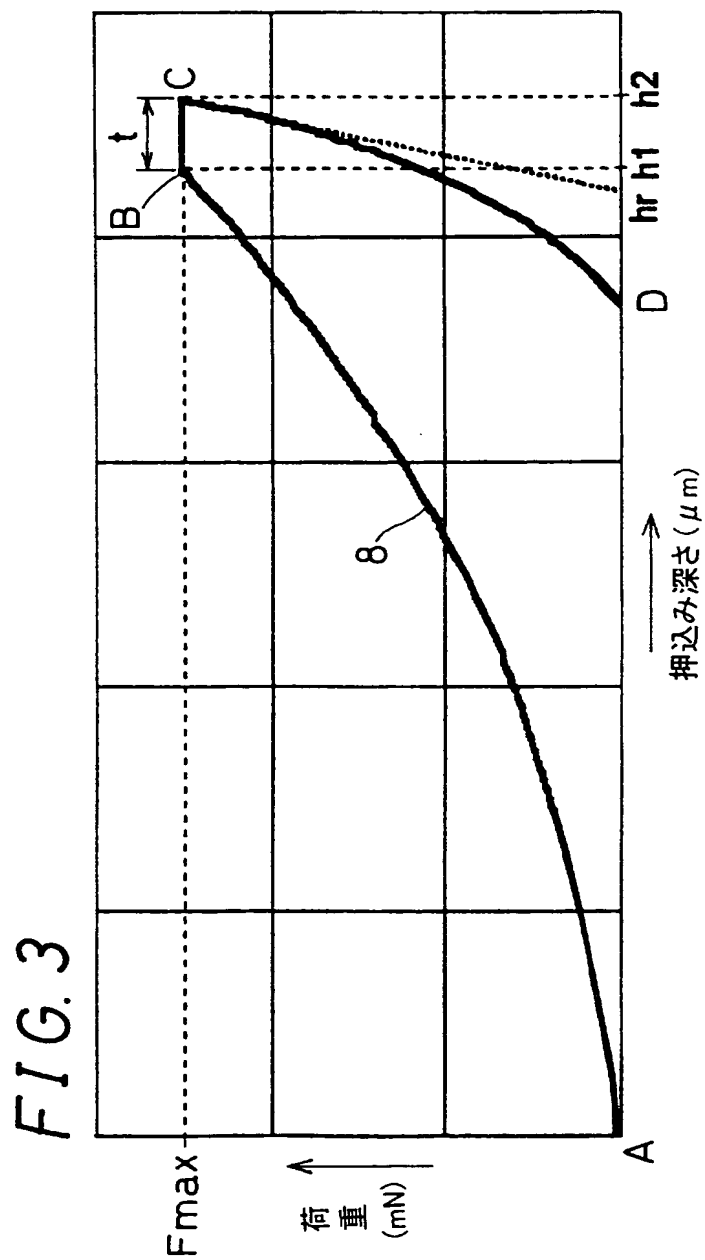
[図1]

FIG. 1

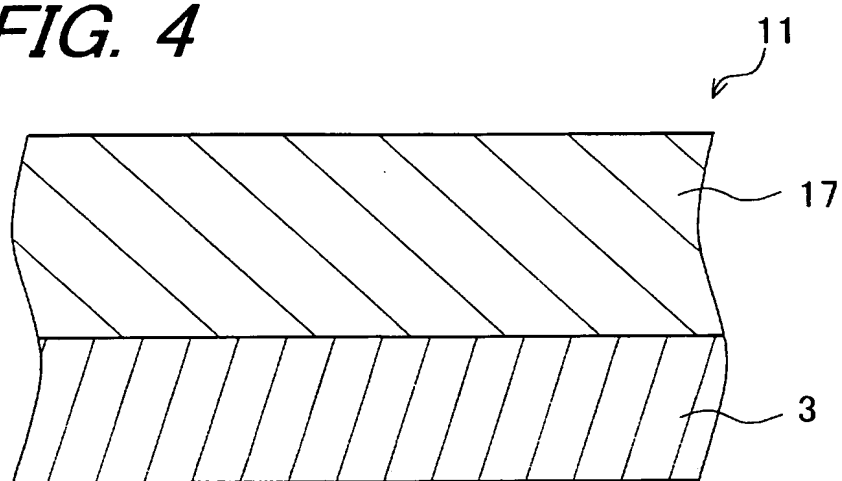
[図2]



[図3]

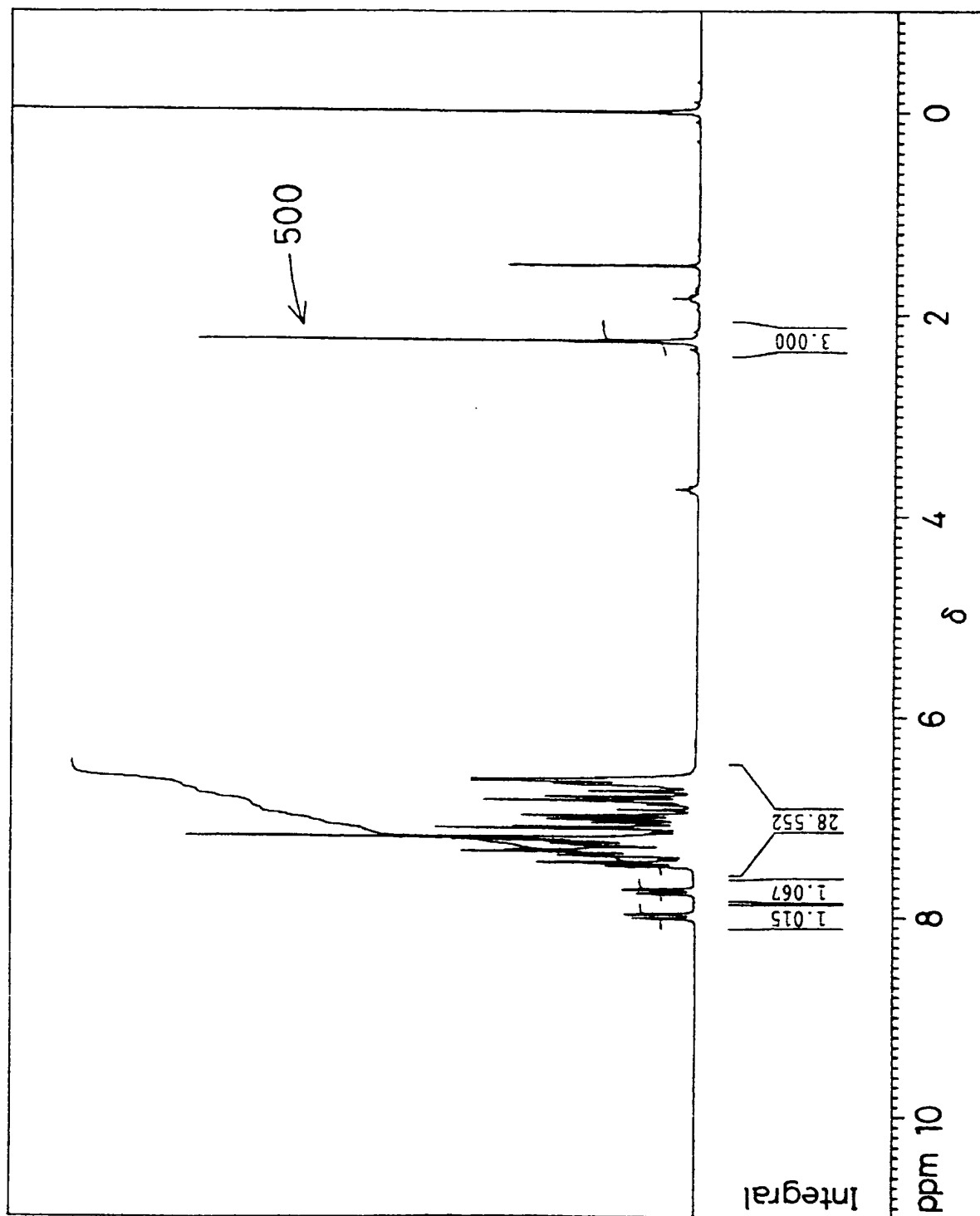


[図4]

FIG. 4

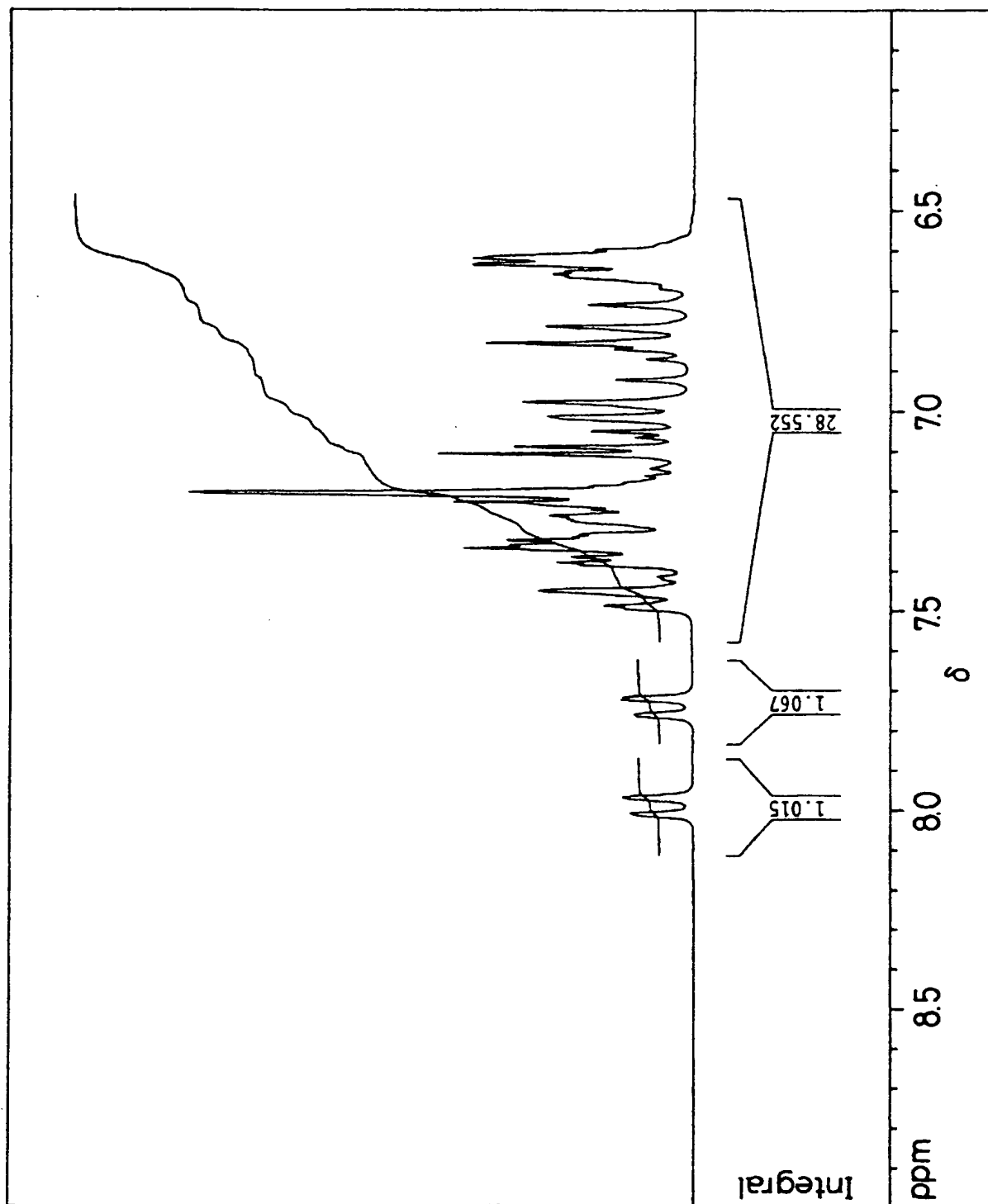
[☒] 5

FIG. 5



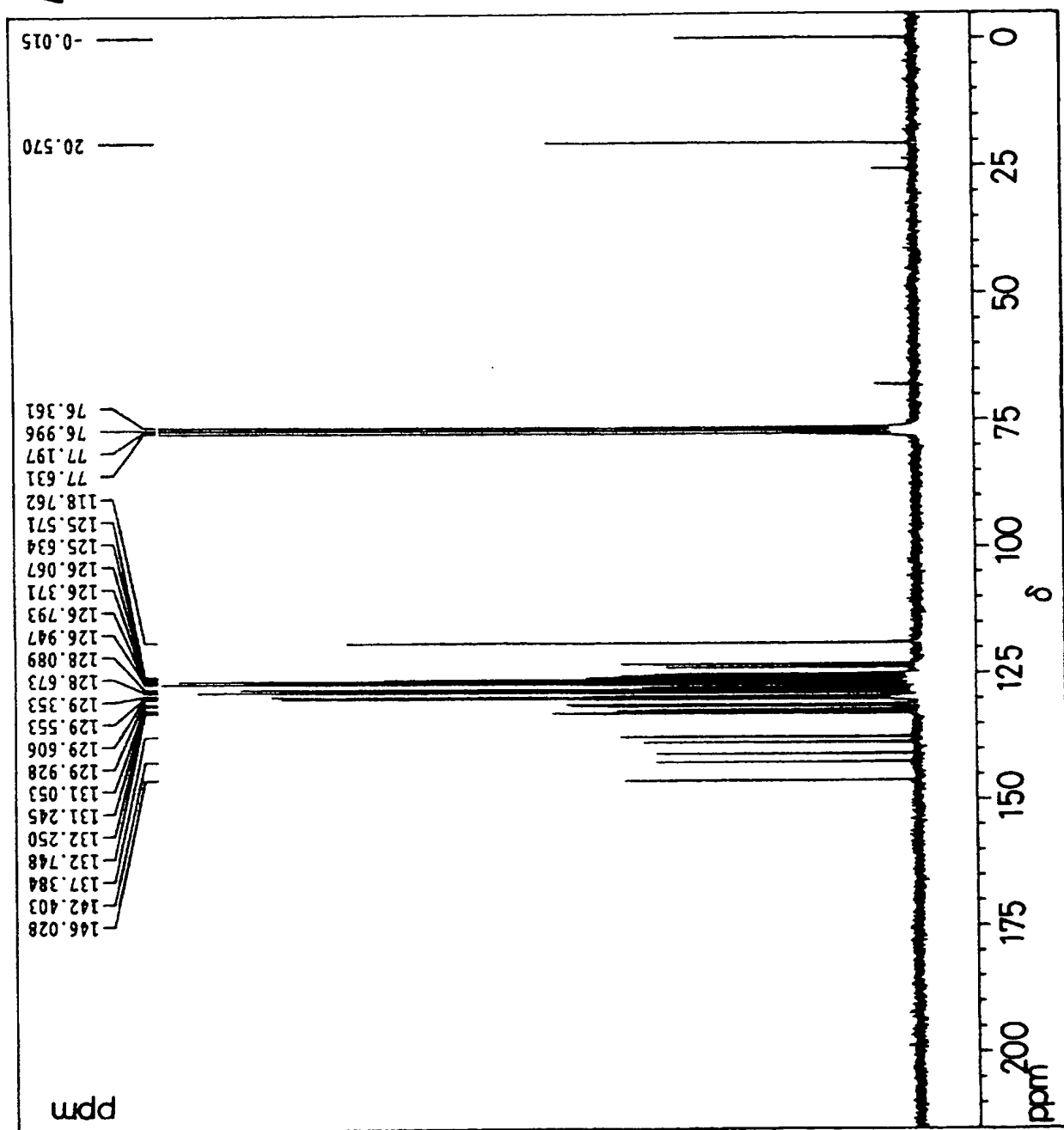
[図6]

FIG.6



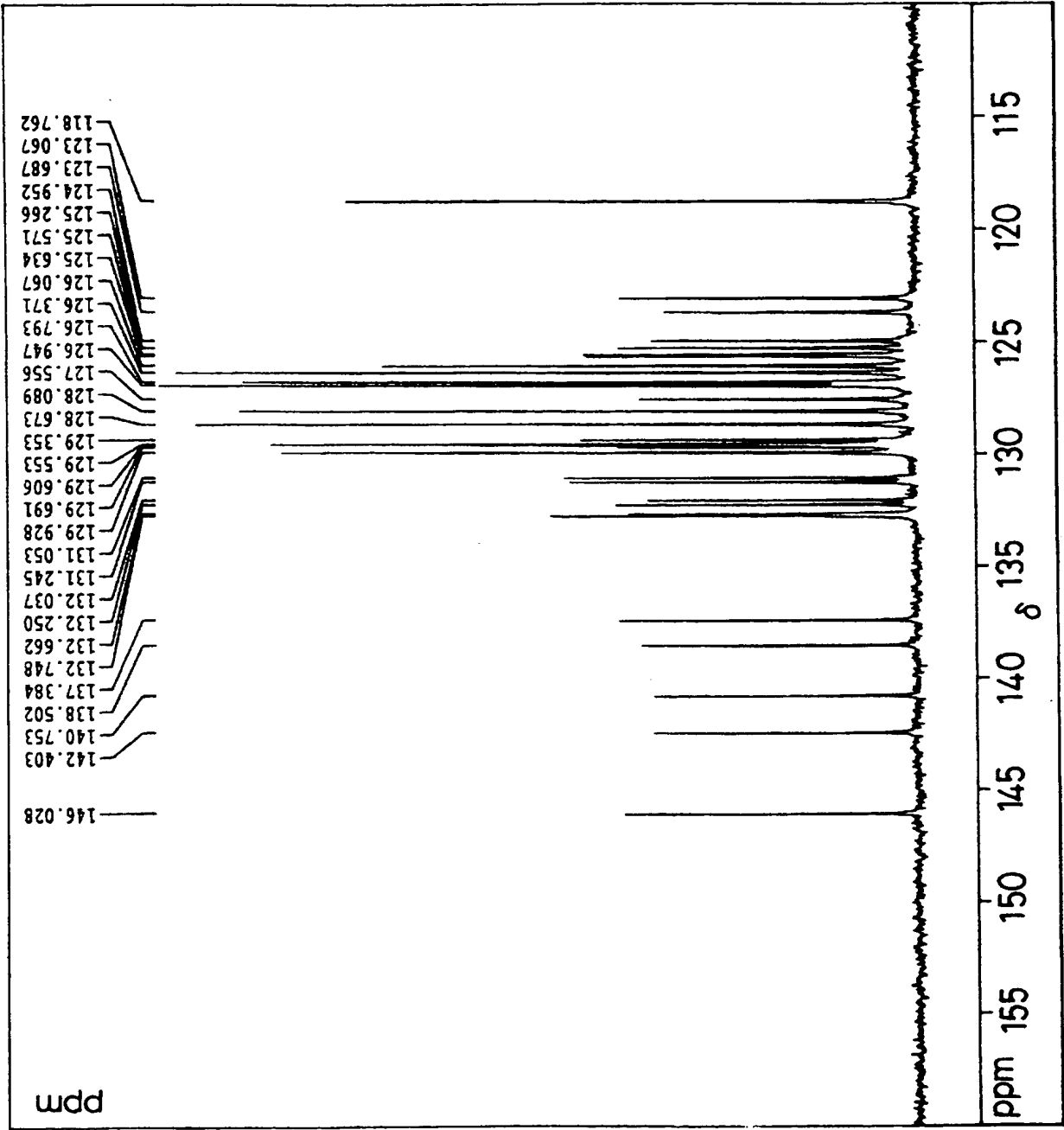
[図7]

FIG. 7



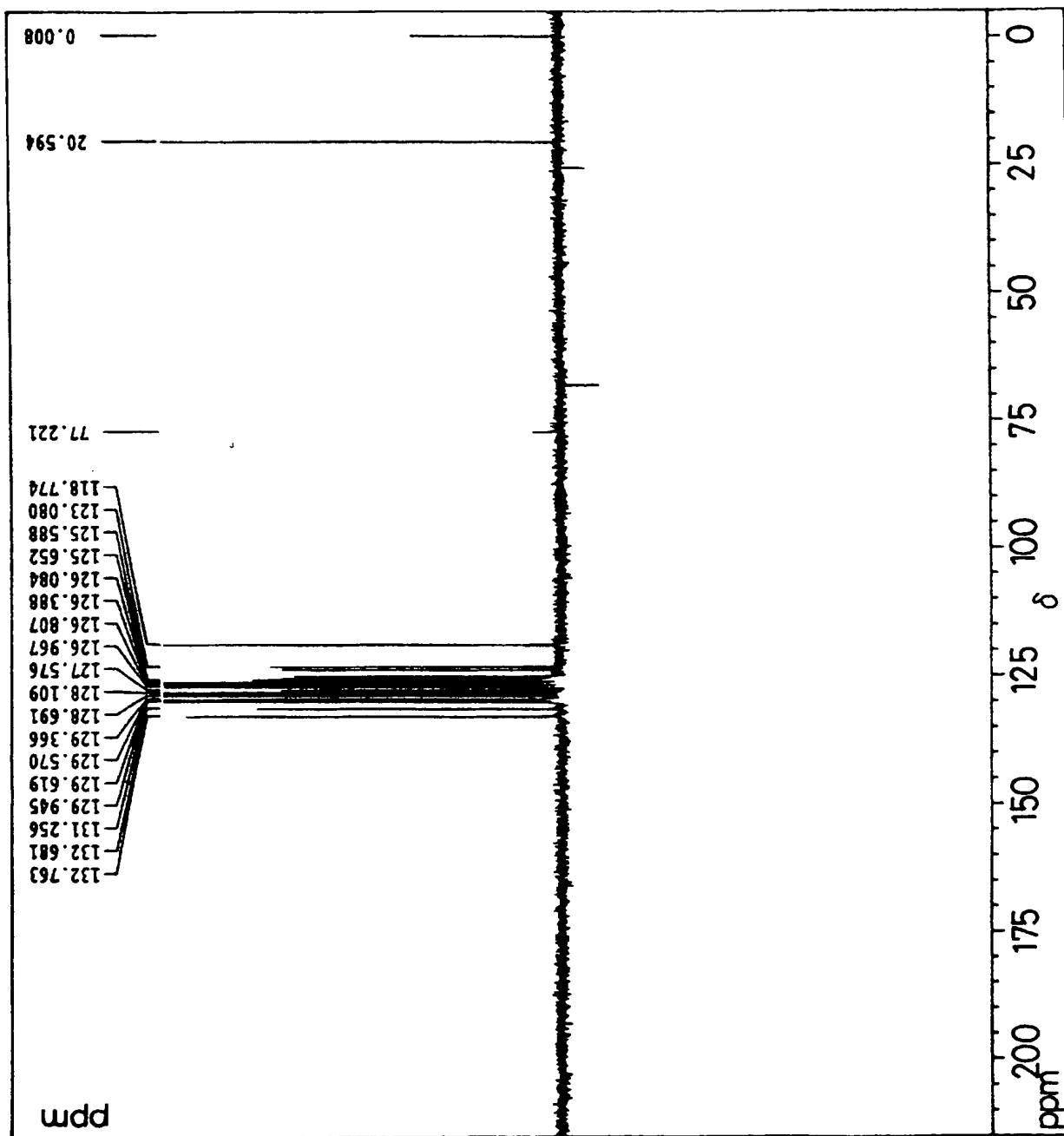
[図8]

FIG. 8



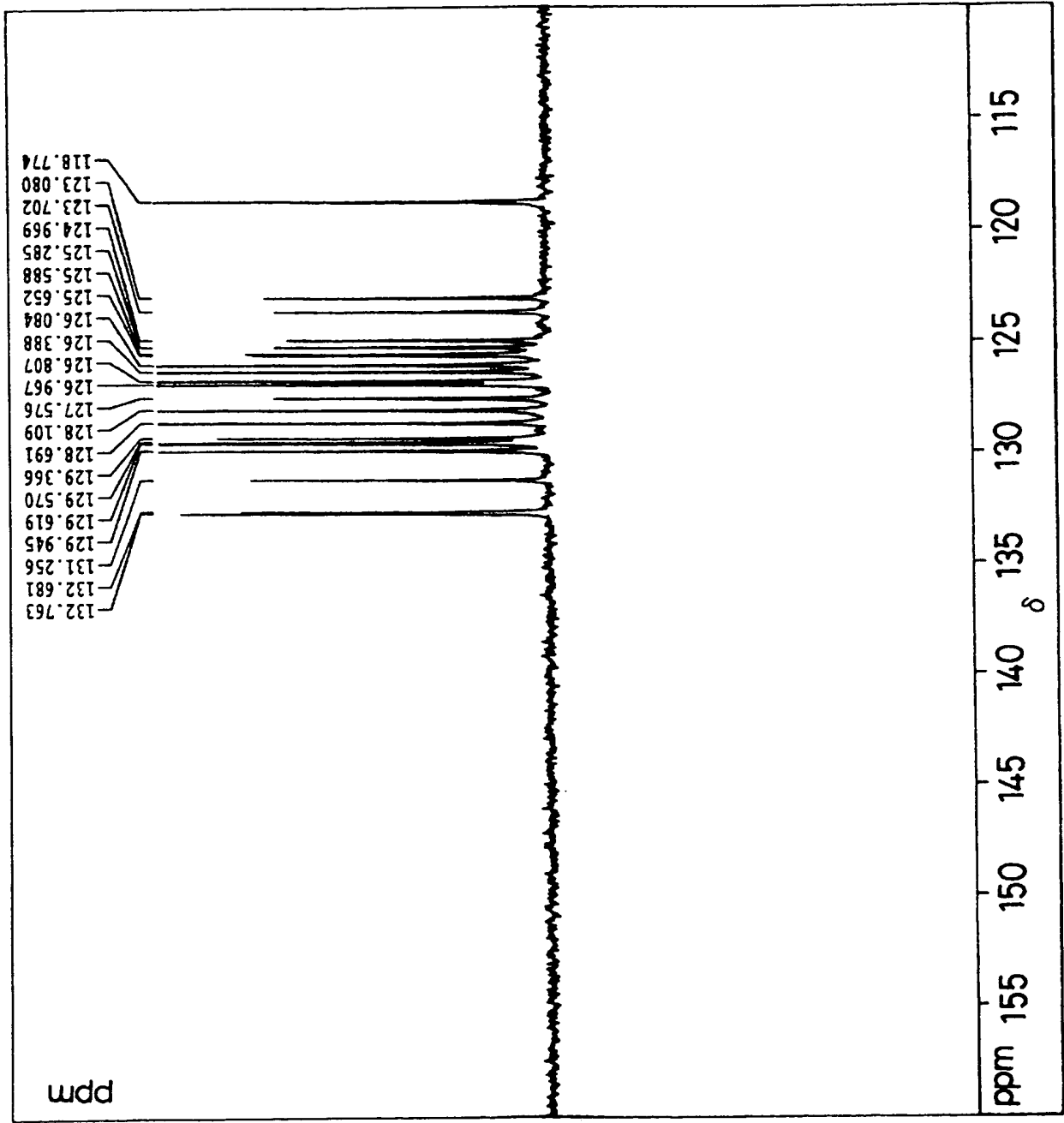
[図9]

FIG. 9



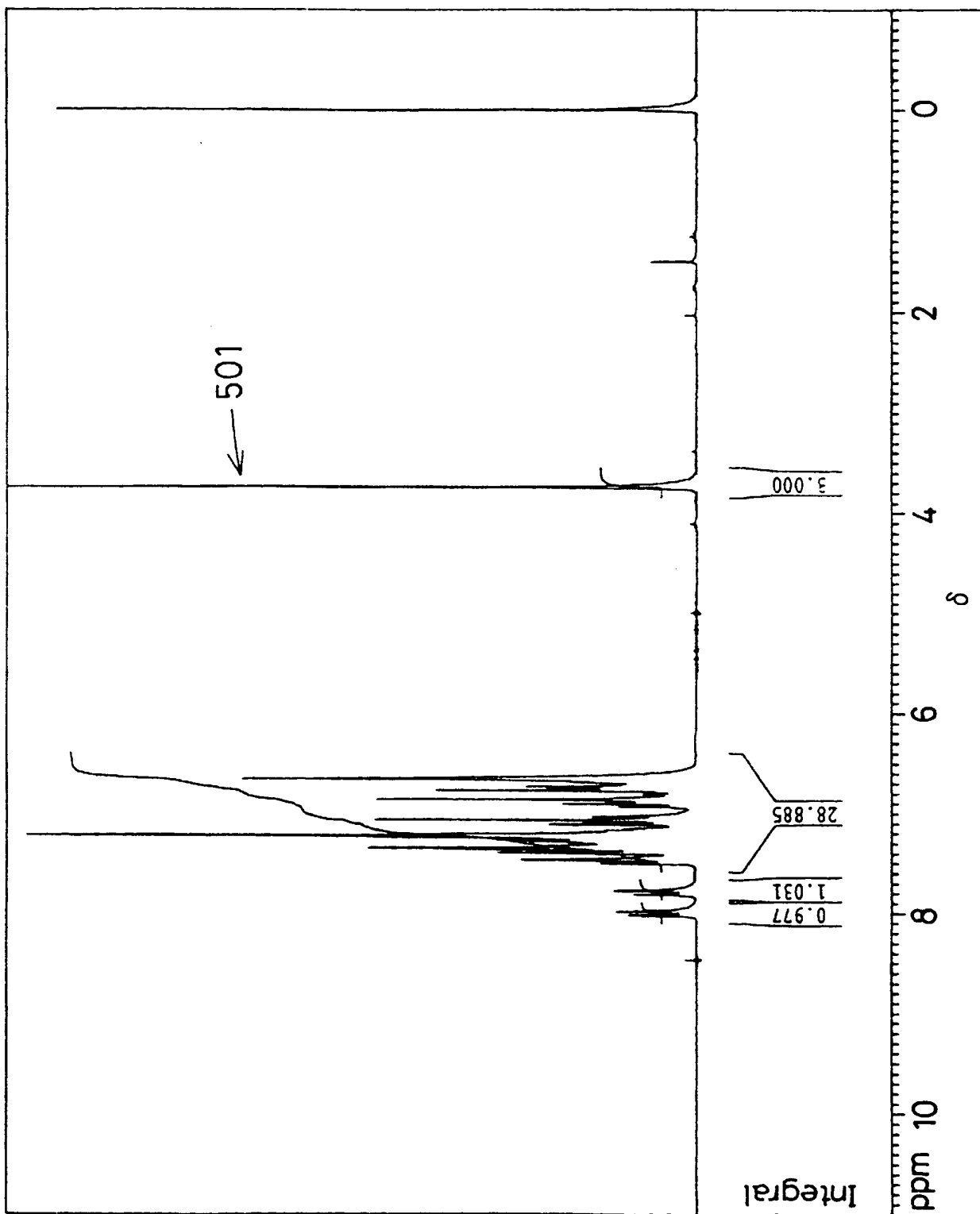
[図10]

FIG.10



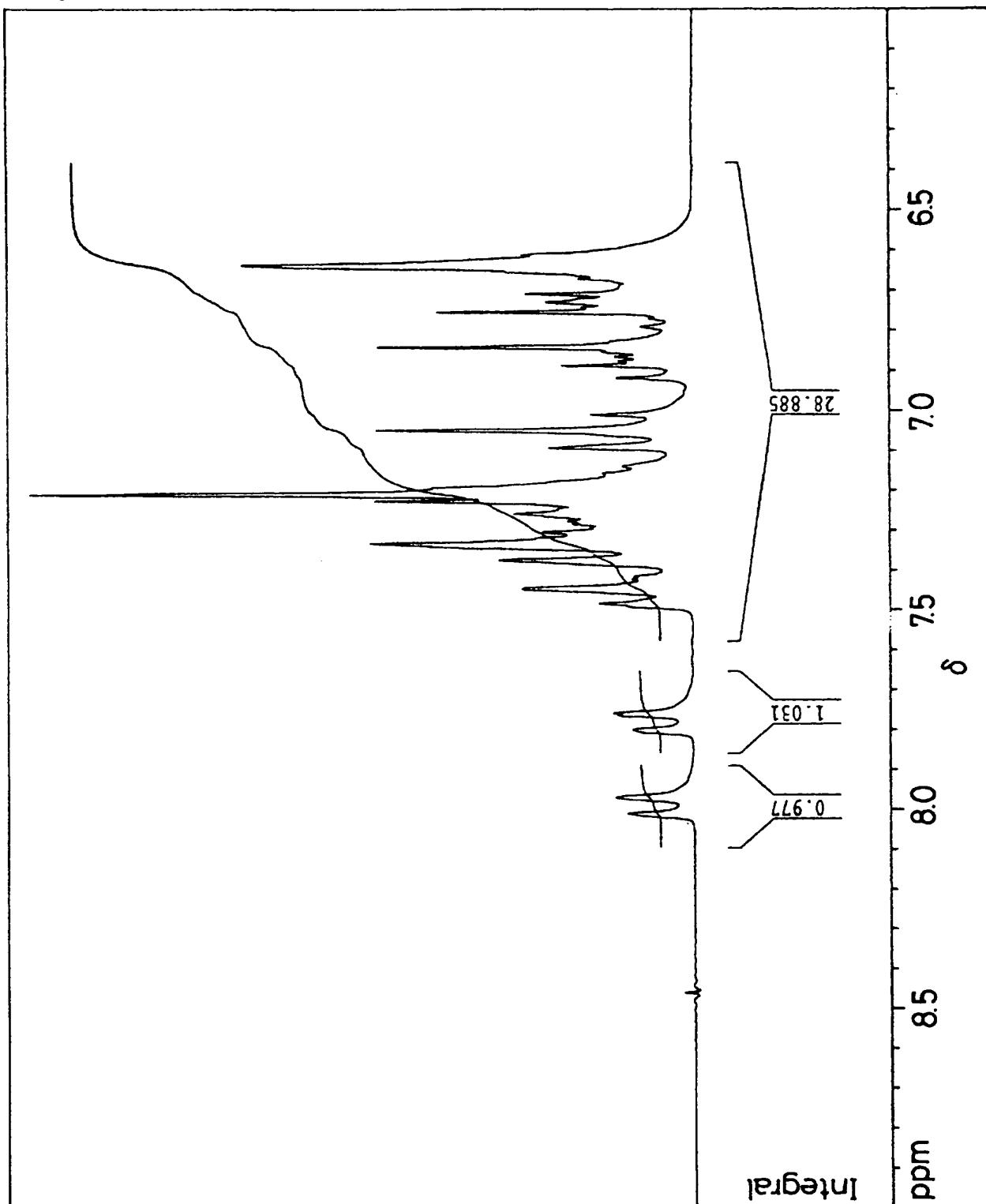
[図11]

FIG. 11



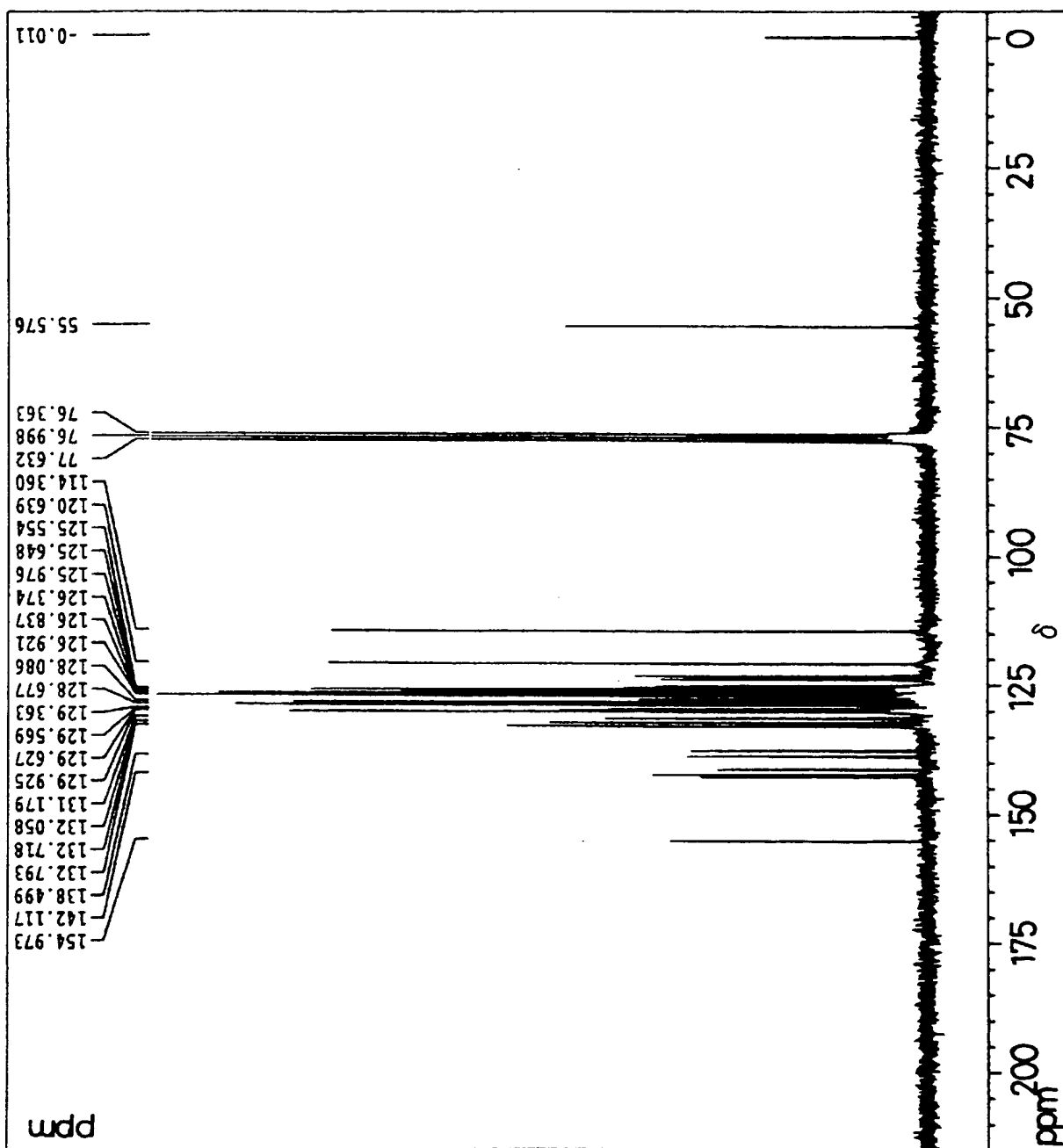
[図12]

FIG.12



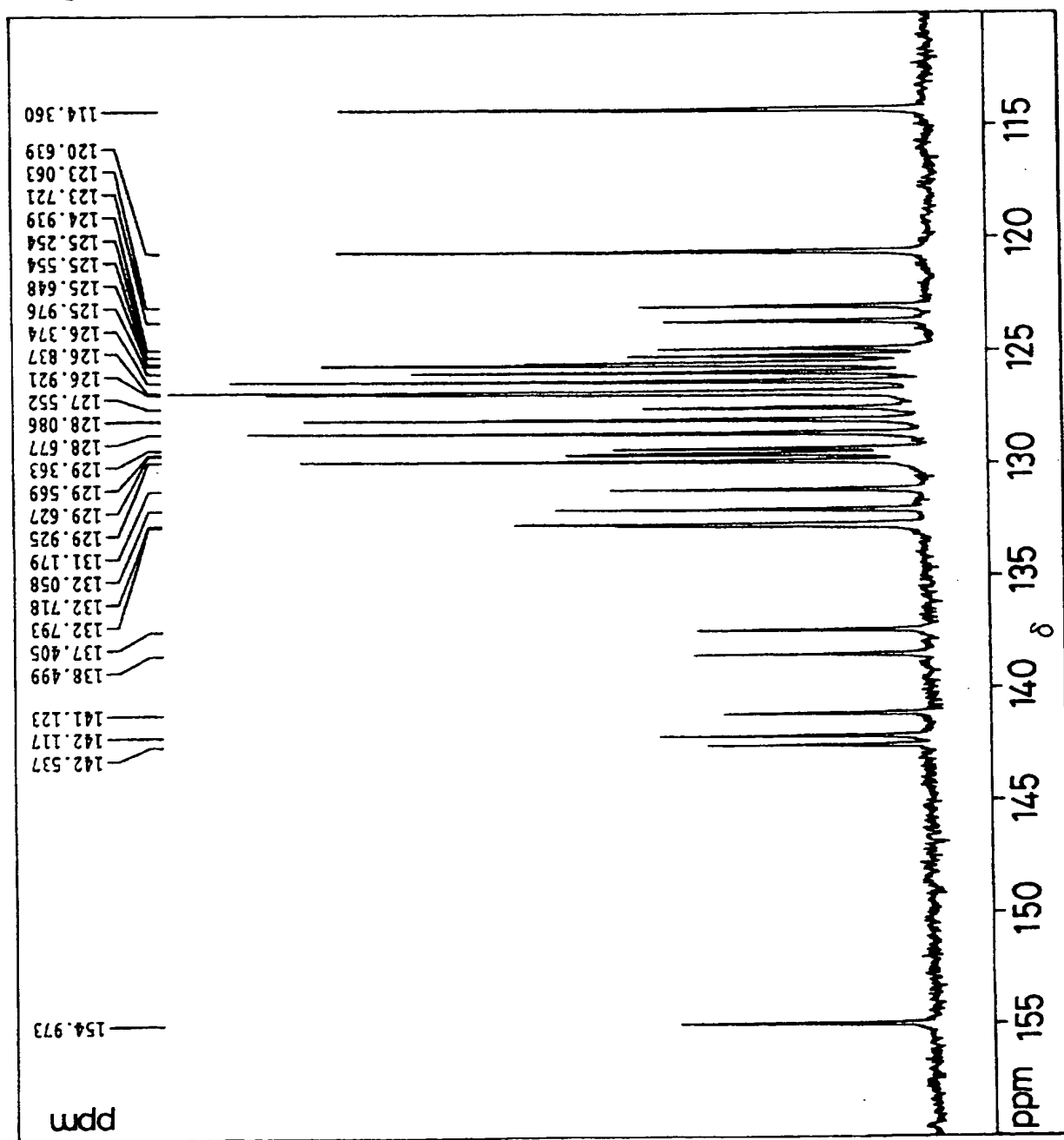
[13]

FIG. 13



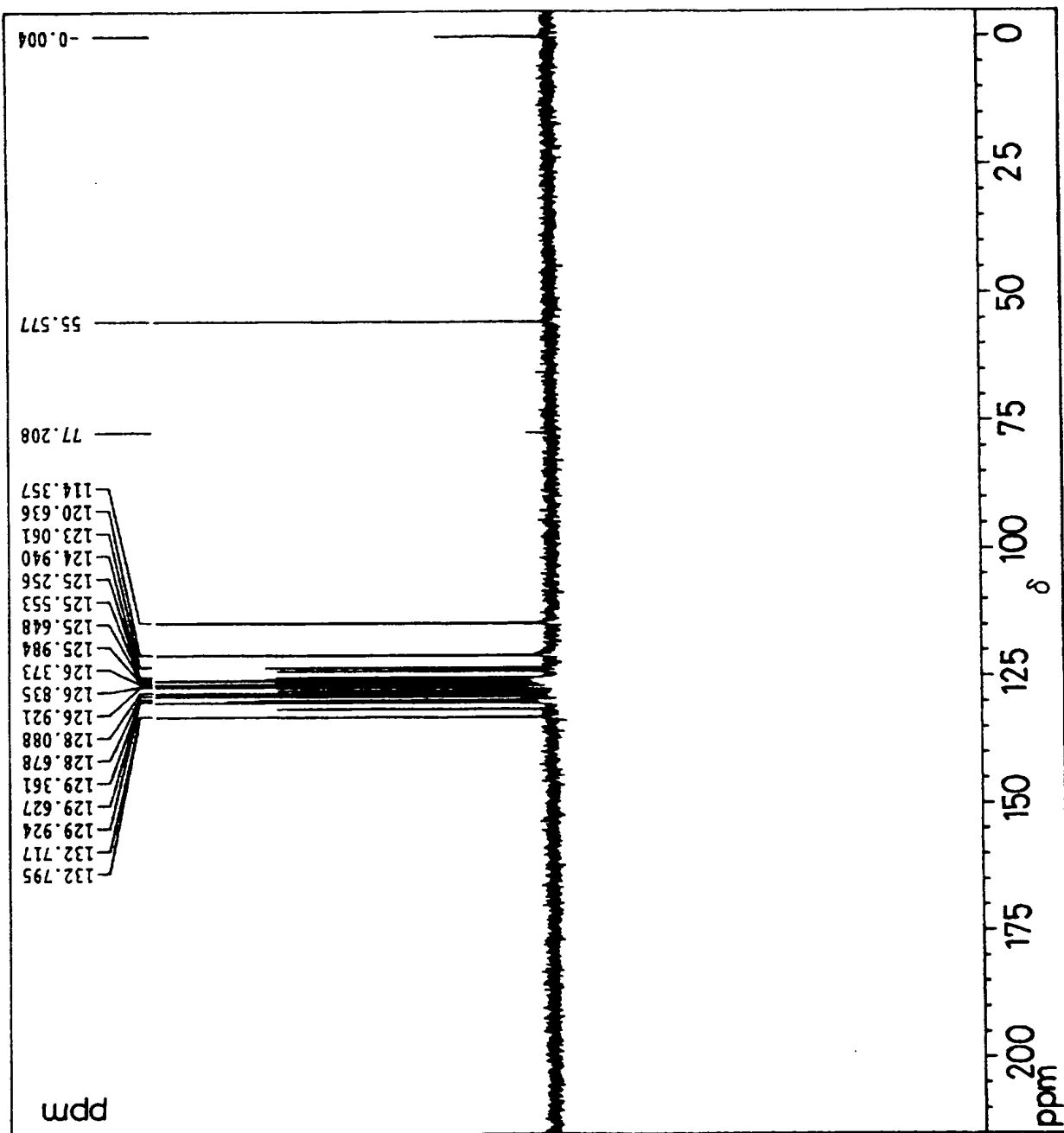
[14]

FIG. 14



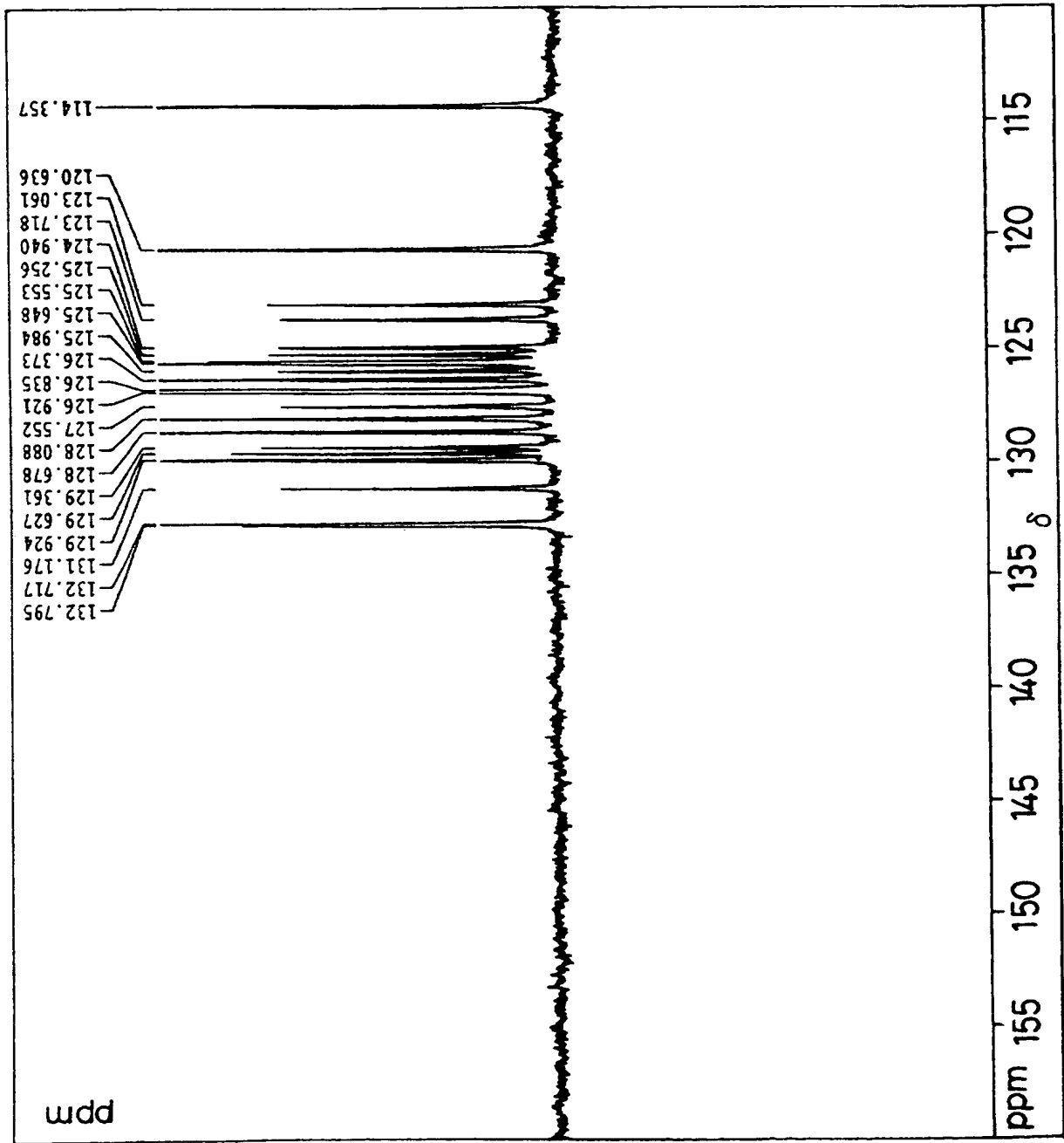
[15]

FIG. 15



[図16]

FIG. 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G5/06, G03G5/047

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G5/06, G03G5/047

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS (REGISTRY)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-43674 A (Sharp Corp.), 18 February, 1994 (18.02.94), Claims; Par. Nos. [0035] to [0061] (Family: none)	1-6
A	JP 7-134430 A (Sharp Corp.), 23 May, 1995 (23.05.95), Claims; Par. Nos. [0028] to [0056] (Family: none)	1-6
A	JP 10-69107 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims; Par. Nos. [0022] to [0030] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2004 (29.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-365820 A (Sharp Corp.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims; Par. Nos. [0015] to [0016] (Family: none)	1-6
A	JP 2000-10320 A (Canon Inc.), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims; Par. Nos. [0013] to [0023], [0025] to [0026], [0064] to [0071] (Family: none)	1-6
A	JP 2003-76050 A (Canon Inc.), 14 March, 2003 (14.03.03), Claims; Par. Nos. [0026] to [0029]; Fig. 3 & EP 1271253 A1 & US 2003-21612 A1	1-6
A	JP 2003-5408 A (Canon Inc.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0122] to [0124], [0185]; Fig. 7 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-82465 A (Canon Inc.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims; Par. Nos. [0020] to [0022]; Fig. 1 & EP 1172701 A2 & US 2002-45116 A1	1-6
A	JP 2001-125298 A (Canon Inc.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims; Par. Nos. [0045] to [0054] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 5/06
G03G 5/047

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 5/06
G03G 5/047

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS (REGISTRY)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-43674 A (シャープ株式会社) 1994. 02. 18, 特許請求の範囲, [0035]~[0061] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 7-134430 A (シャープ株式会社) 1995. 05. 23, 特許請求の範囲, [0028]~[0056] (ファミリー無し)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯貝 香苗

2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-69107 A (三菱製紙株式会社) 1998.03.10, 特許請求の範囲, [0022]~[0030] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2002-365820 A (シャープ株式会社) 2002.12.18, 特許請求の範囲, [0015]~[0016] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2000-10320 A (キヤノン株式会社) 2000.01.14, 特許請求の範囲, [0013]~[0023], [0025]~[0026], [0064]~[0071] (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2003-76050 A (キヤノン株式会社) 2003.03.14, 特許請求の範囲, [0026]~[0029], 【図3】 & EP 1271253 A1 & US 2003-21612 A1	1-6
A	JP 2003-5408 A (キヤノン株式会社) 2003.01.08, 特許請求の範囲, [0122]~[0124], [0185], 【図7】 (ファミリー無し)	1-6
A	JP 2002-82465 A (キヤノン株式会社) 2002.03.22, 特許請求の範囲, [0020]~[0022], 【図1】 & EP 1172701 A2 & US 2002-45116 A1	1-6
A	JP 2001-125298 A (キヤノン株式会社) 2001.05.11, 特許請求の範囲, [0045]~[0054] (ファミリー無し)	1-6